



Udvikling af materialer til affaldsforbrænding – Nye materialer til overlagssvejsning. Slutrapport for PSO 5806

Tiedje, Niels Skat

Publication date:
2010

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Tiedje, N. S. (2010). *Udvikling af materialer til affaldsforbrænding – Nye materialer til overlagssvejsning. Slutrapport for PSO 5806*. DTU Mekanik.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Slutrapport for PSO 5806:

Udvikling af materialer til affaldsforbrænding – Nye materialer til overlagssvejsning.

Niels Skat Tiedje, DTU-Mekanik

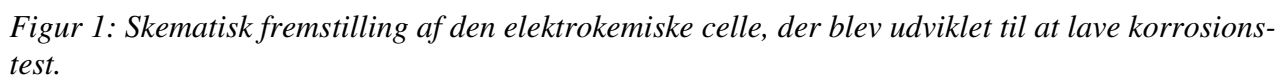
Indhold

Udvikling af materialer til affaldsforbrænding – Nye materialer til overlagssvejsning.	1
Indhold	2
Indledning	3
Udvikling af hurtig eksperimentel metode til at evaluere nye legeringer.....	3
Modellering af mikrostrukturer i potentielle nye legeringer.....	7
Første tests, opblanding af grundmateriale i IN625.....	7
Opblanding med grundmaterialet.....	9
Yderligere beregninger med variation af Nb, Mo og Ti	9
Forbedrede legeringer	10
Termodynamisk analyse af overfladereaktioner på overlagssvejsninger	11
Støbning af testmaterialer	11
Konklusioner.....	12
Appendix.....	13

Denne del af projektet havde til formål at udvikle en metode til hurtig benchmarking af nye legeringer til overlægssvejsning og at anvende metoden i kombination med termodynamisk modellering af mikrostrukturer i svejste Ni-baserede legeringer. På baggrund af disse analyser skulle der udvikles nye, forbedrede legeringer der skulle fremstilles i laboratoriet og testes vha. benchmarkingmetoden. I projektets sidste år blev Karthik flere gange ramt af maveinfektioner, der i nogle tilfælde førte til indlæggelse. Det fik stor indflydelse på resultaterne af projektets sidste analyser.

Det var tanken, at en metode til elektrokemisk analyse, udviklet af Kemisk Institut på DTU (DTU-Kemi) skulle anvendes til at teste korrosionsmodstanden af svejsninger udført med forskellige legeringer.

Figur 1 viser et skematisk billede af opstillingen.



Der blev anvendt en smelte bestående af KCl, ZnCl₂ og KOH. Denne sammensætning blev valgt fordi analyser af slagge fra forbrændingsanlæggene i høj grad indeholdt K, Zn og Cl. KOH blev tilsat fordi cellen er lukket og der ikke er fri tilgang til luftens ilt på samme måde som i forbrændingskammeret i et affaldsforbrændingsanlæg.

Side 3 af 33

statiske forsøg. Potentiostaten anvendes nu til at lave en spændingsforskel mellem prøve og referen-
ceelektrode samtidig med at strømmen gennem disse måles.

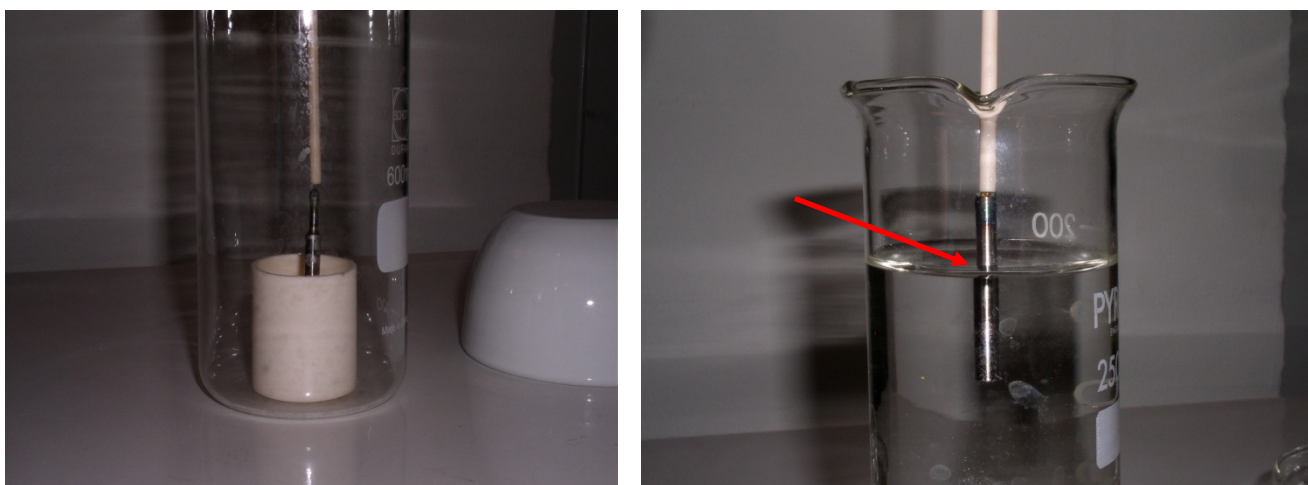
Strømmen er i princippet et mål for korrosionshastigheden. Ved at scanne fra lave til høje spændin-
ger kan man finde et punkt hvor strømmen, og dermed korrosionshastigheden stiger og hvor korro-
sion accelereres.

Metoden var under udvikling på DTU-Kemi ved projektets start. Der var bygget en testopstilling i
deres laboratorium med anvendelse af deres ovne og potentiostater.

Ca. 6 måneder inde i projektet skiftede den person, der var ansvarlig for udstyret, arbejde. Derfor
blev den elektrokemiske del overført til DTU-Mekanik. Det viste sig nødvendigt at bygge en testcel-
le specielt til dette projekt på DTU-Mekanik fordi hvert forsøg tog ca. 24 timer at gennemføre. Der-
for var der ikke kapacitet i DTU-Kemis laboratorier til at lave testene. Der var heller ikke den faglig-
ge opbakning, der var nødvendigt for at forsøgene kunne gennemføres.

Ca. et år inde i projektet var den nye opstilling klar. Det viste sig nu, at det var særdeles vanskeligt,
at opnå ligevægt i cellen. Som følge deraf var det vanskeligt at få reproducerbare resultater. I be-
gyndelsen blev det tilskrevet prøvens geometri. Prøveelektroden er en cylinder af det materiale, der
skal undersøges. I begyndelsen var den 4 mm i diameter og 10 mm lang. Prøven blev svejst på en
guldtråd, der holdt prøven helt neddyppet i smelten. Det blev valgt at bruge guld fordi det er inert i
forhold til testen og fordi det ikke var muligt at få prøveemner der var tilstrækkeligt lange (ca. 30
cm).

Det viste sig, at de små prøver var meget ustabile fordi der opstod korrosion i svejsningen og ikke
jævnt fordelt over prøven som det var ønsket. Korrosionsangrebene var ofte så kraftige, at prøven
faldt af midtvejs i forsøget.



*Figur 2: Venstre, prøven som den sidder i diglen med saltsmelte underkorrosionstest. Højre, viser
prøven delvist neddyppet i vand. Vandet repræsenterer saltsmelten. Pilen viser det område, hvor
der i særlig grad sås korrosionsangreb.*

Prøverne blev gjort længere, så svejsningen kom fri af smelten. Efter flere forsøg blev emnerne for-
længet til 40 mm og 5 mm i diameter. Dermed var kun halvdelen neddyppet i smelten og der opstod
ikke korrosion i svejsningen. Til gengæld sås der af og til lokaliserede korrosionsangreb i grænsela-
get ved smeltens overflade.

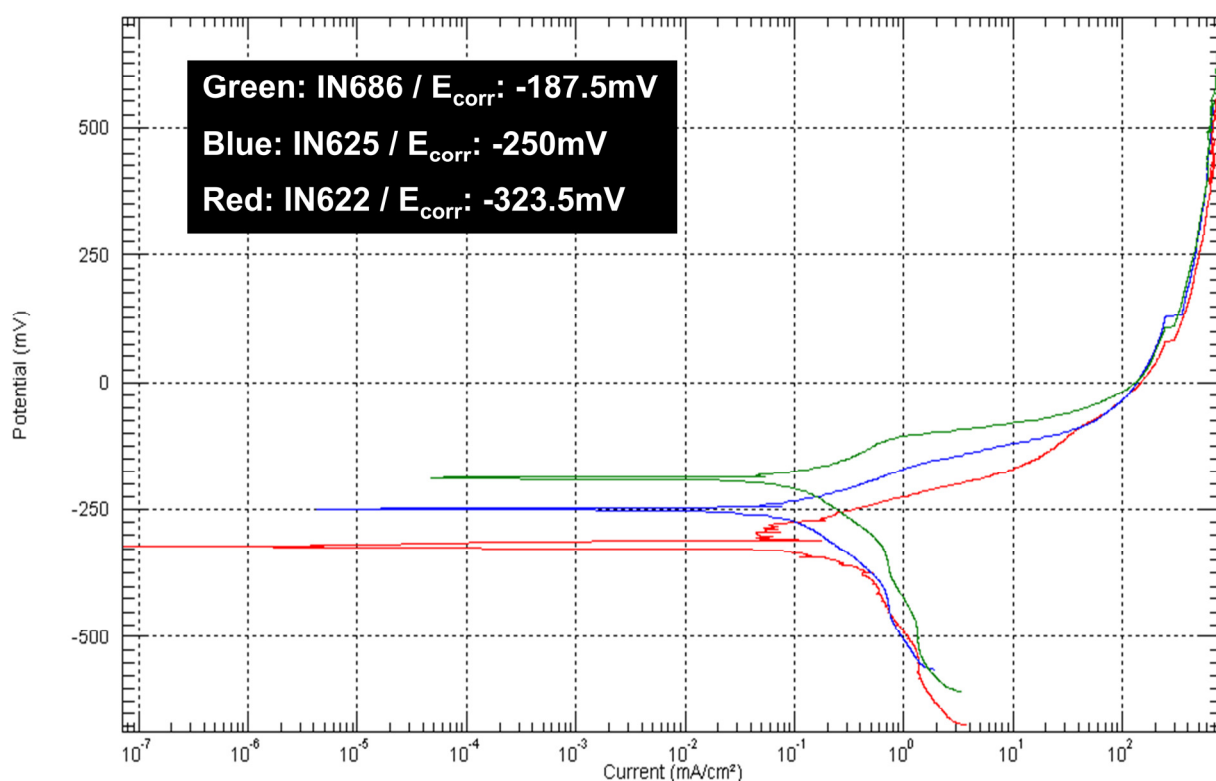
Det er interessant at korrosionsangrebet ofte forekom i dette område. Det indikerer at korrosion,
også i praksis foregår i områder hvor der er fri tilgang af ilt til overfladen af metallet. f.eks. steder

hvor slaggelaget er tyndt eller hvor det skaller af. Det er muligt at frie overflader der blot udsættes for dampe fra forbændingsprodukter kan korrodere lige så kraftigt eller måske kraftigere end områder, der er dækket af slagge.

Desværre, betød den slags uensartede korrosionsangreb på forsøgsemnerne at måleresultaterne ikke blev reproducerbare. Det skyldes at når det areal, der angribes ikke er det samme i alle forsøg, bliver den målte strøm ikke ens. Da der samtidig er tale om to forskellige typer korrosionsangreb fik det også indflydelse på breakdown potentialet.

Det lykkedes dog, at nå til et punkt, hvor forsøgene kunne udføres under forholdsvis stabile betingelser. Forsøgene var langvarige, og der sås af og til ustabile resultater.

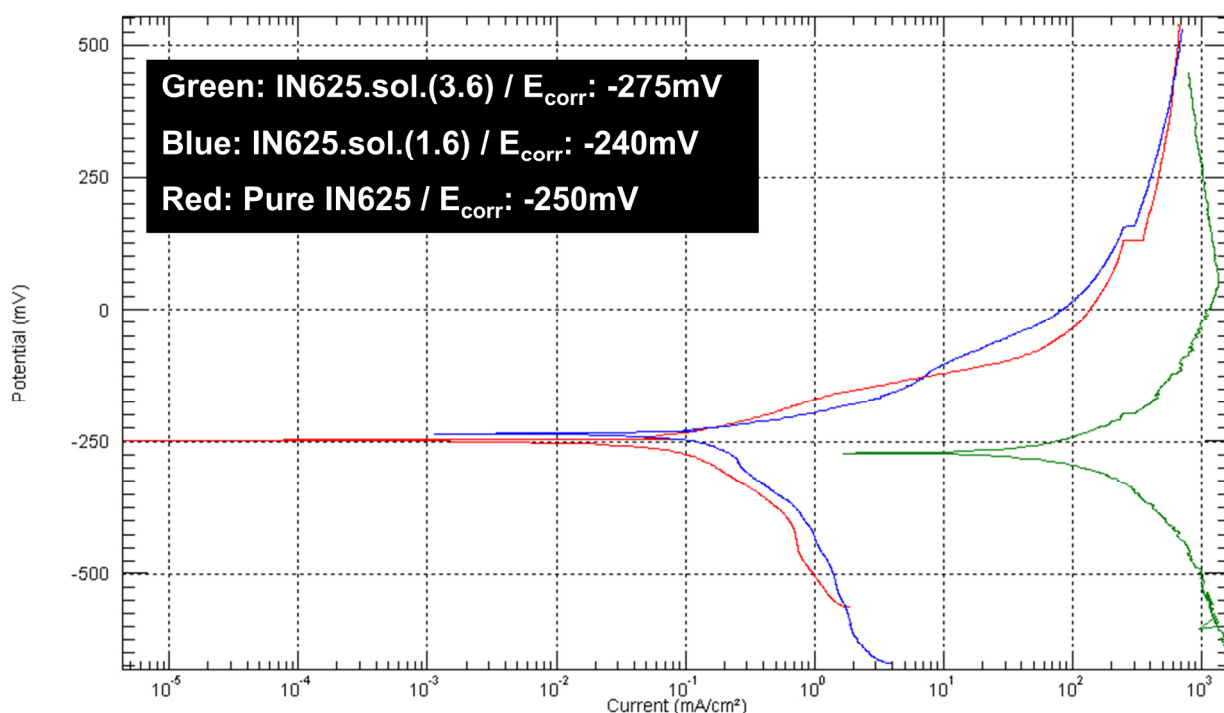
Med den sidste geometri blev der udført en række korrosionsforsøg på koldtrukne stænger af IN622, IN625 og IN686.



Figur 3: Potentiostatisk scan for tre legeringer, IN622, IN625 og IN686. Det påtrykte potentiale er vist på den lodrette akse. Den målte strøm er vist på den vandrette akse. Den vandrette spids viser det potentiale hvor korrosion sætter ind.

Erfaringerne fra kraftværkerne viste at IN625 er mest korrosionsbestandigt, efterfulgt af IN686 og IN622. Målingerne viste dog, at IN686 havde et højere breakdown potential, og at det dermed skulle være mere korrosionsbestandigt.

Der blev også lavet en serie målinger på IN625 der var smeltet og støbt ud i stænger på DTU-Mekaniks laboratorium. Meningen med forsøgene var, at undersøge om der er forskel på den homogene struktur, der er i de trukne stænger og den inhomogene struktur der er i de støbte emner. I praksis er det flere gange blevet observeret, at korrosion forgår langs dendritter i svejsemetallet. Det var derfor interessant at undersøge om denne effekt af selektiv korrosion kunne reproducere og måles i laboratoriet. Det viste sig, at forskellen i det potentiale, hvor korrosion sætter ind var mindre end usikkerheden på målingerne. Dvs. målingerne viste at de tre prøvers korrosionsegenskaber skulle være ens. Det stemmer dog ikke overens med resultater fra test i forbrændingsanlæggene.



Figur 4: Potentiostatisk scan for tre prøver af IN625. To støbte, grøn og blå, og en koldtrukket, rød. Det påtrykte potentiale er vist på den lodrette akse. Den målte strøm er vist på den vandrette akse. Den vandrette spids viser det potentiale hvor korrosion sætter ind.

Vanskelighederne med at opnå brugbare resultater blev løbende diskuteret med professor Per Møller fra DTU Mekaniks overfladeteknologigruppe. Her var der specielt en del skepsis over for konstruktionen af referenceelektroden. Han mente, at det ville være for svært at opnå stabile resultater med en elektrode, der er helt lukket inde i et glasrør. I Januar 2009 blev det så besluttet, at lade en studerende ombygge forsøgsopstillingen med det formål at gøre den mere stabil. Det ville samtidig give Karthik tid til at færdiggøre modelleringsdelen af projektet. Desværre lykkedes det ikke den studerende at færdiggøre projektet.

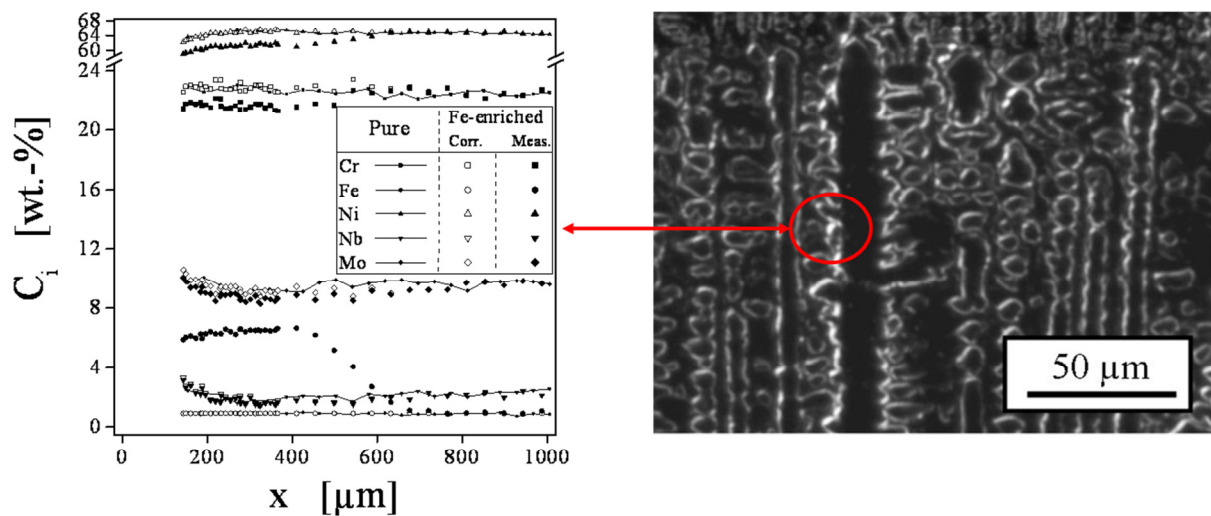
Konklusioner:

- Accelererede elektrokemiske tests viste sig at være vanskelige og upålidelige. Primært fordi det var vanskeligt at opnå stabile forsøgsbetingelser i målecellen. Det betyder dog ikke at det er en ubrugelig analysemetode. Projektet kom til at lide under, at den person, der havde udviklet metoden forlod projektet på et meget tidligt tidspunkt, og det var ikke muligt, at finde en erstatning med den fornødne viden.
- Prøvens geometri viste sig, at spille en afgørende rolle for forsøgsresultaterne. Når prøven var helt neddyppet i smelten, var det ofte svejsningen til den tråd der holdt den, der korroderede. Dermed får man ikke et billede af prøvens egenskaber, men kun af svejsningen. Når prøverne blev længere, så svejsningen blev taget ud af smelten reduceredes dette problem noget. På grund af dampene over saltsmelten kunne der nu af og til ses korrosionsangreb uden for smelten eller i smelteoverfladen.
- Der var måske fejl i referenceelektrodens konstruktion. Det er muligt, at mere stabile resultater kunne opnås med en anden udformning af elektroden.

Modellering af mikrostrukturer i potentielle nye legeringer

Baggrunden for projektet var en antagelse om, at korrosion i overlagsvejsninger i høj grad er styret af de variationer i overfladelagets mikrostruktur der kommer som følge af sejgring under størkning. Den kemiske variation er veldokumenteret i tidligere projekter, hvor det også er vist, at opblanding med det stål som overfladelaget svejses på spiller en stor rolle for korrosionsbestandigheden af overfladen.

Forsøg på forbrændingsanlæggene har vist at IN 625 er den bedst anvendelige legering til rådighed. Det var dog et centralt element i projektet, at søge at forbedre denne legering. En effektiv metode til at finde ny legeringer er at modellere sejgring og fordeling af faser i materialet under størkning. På DTU Mekanik har man mange års erfaring med denne tilgang til at udvikle materialer. Her anvendes et anerkendt modelleringsværktøj, Thermocalc.



Experimental data from: Højerslev C, Tiedje N and Hald J, Segregation Effects and Phase Developments during Solidification of Alloy 625, Int. Conf. on Solidification and Gravity, Miskolc, Hungary, September 6 - 10, 2004

Figur 4: Højre, billede af mikrostrukturen i IN625 overlagsvejsning taget i scanning elektron mikroskop. Prøven er ætset, så områder der er størknet sidst, er fjernet. Venstre, er den beregnede variation i sammensætning fra det første materiale, der størkner til den sidste smelte. Data fra tidligere arbejde.

Første tests, opblanding af grundmateriale i IN625.

Indledningsvis blev der udført en serie beregninger af hvordan opblanding med grundmaterialet påvirker størkning af IN625.

Svejsesprocedurerne siger, at der maksimalt må være 5 % Fe i det yderste lag af svejsningen. Det er en værdi, der dels er baseret på erfaringer i forbrændingsanlæggene og på et tidligere studie af størkning af Ni-baserede legeringer.

Beregningerne blev baseret på en standard IN625: Cr-21.7%, Mo-8.9%, Nb-3.6%, Fe-1.3%, Ti-0.3%, C-0.023%, resten Ni. Der blev set på variationer i oplanding med grundmaterialet således at Fe indholdet varieredes fra 3 til 6 %. Da grundmaterialet er stål, der primært består af Fe og C, blev der også set på variation C indholdet. Samtidig er det kendt, at Nb spiller en vigtig rolle for størknings forløb. Derfor blev ændringer i Nb taget med i beregningerne.

Tabel 1: resultater af de indledende beregninger. Tabellen viser variation i legeringselementer i legeringen (IN625). Start og slut temperaturer for dannelse af dendritter (γ -fase) samt størkningsintervallet for denne fase (ΔT). Procentvis ændring i koncentration af legeringselementer i γ -fasen.

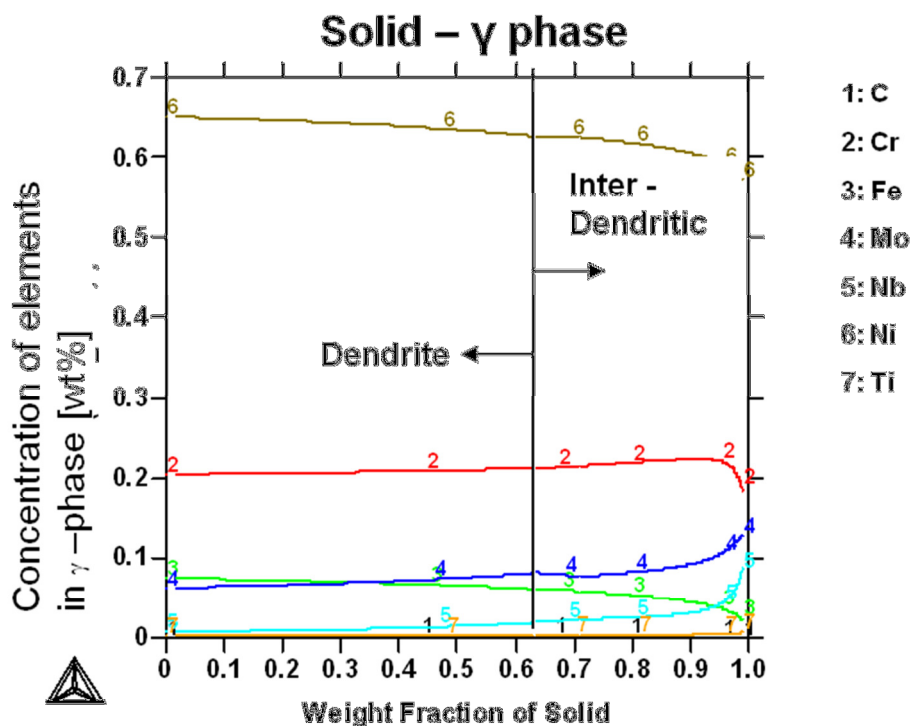
Module. No:	Cal. Set no:	%Nb	%C	%Fe	Dendrite-core solidification - Ni-phase(γ)									
					Temp. range / °C			Conc. range / Wt. %	***Change in elemental concentration within the γ -phase					
					Start	End	ΔT		Ni	Cr	*Mo	*Nb	Fe	
1	1	3	0.05	3	1359	1236	123	83	14	8	-6.6	-16.8	2.8	
	2		0.05	6	1365	1240	125	83	12.2	8.2	-6.9	-17.9	5.4	
	3		0.2	3	1362	1285.5	76.5	63	9.5	15.1	-5.8	-6.4	2.7	
	4		0.2	6	1357	1290.5	66.5	61	7.7	1.9	-6.5	-85.3	5.2	
2	5	4	0.05	3	1348	1227.5	120.5	78	16.1	8.4	-7.7	-18.5	2.7	
	6		0.05	6	1354	1232.5	121.5	78	14.6	8.9	-8.2	-19.6	5.4	
	7		0.2	3	1341	1273	68	59	10.7	4.4	-6.4	-11.4	2.8	
	8		0.2	6	1347	1278	69	59	8.4	5.8	-5.9	-12.9	5.5	
*The temperature and concentration ranges given here refer to the difference between the temperatures and concentrations of the dendrite-core between the start and end of its solidification.														
**The '-'(negative) sign indicates that the respective elements segregate to the interdendritic region.														
***Note: The percentage of elements given here refers to the difference in elemental concentrations within the γ -phase between the start and end of the solidification of the entire solid phase and not just the γ -phase/dendrite-core alone.														

Beregningerne blev udført efter et almindeligt faktorforsøg, se tabel 1.

Resultaterne fra dette arbejde blev præsenteret ved ICASP-2 konference i Østrig i juni 2008, og senere trykt i International Journal of Cast Metals research 2009.

Beregningerne viste:

- Fe indholdet spiller en meget lille rolle for dannelse af dendritter, dvs. γ -fase.
- C spiller en stor rolle for dannelse af dendritter. Øget indhold af C fører til dannelse af karbider og reducerer dermed mængden af dendritter, dvs. γ -fase.
- Fe påvirker ikke sejgring i nævneværdig grad. Det betyder ikke, at Fe ikke har betydning for korrosion, men det betyder at det ikke påvirker de faser der opstår under størkning.
- Nb har nogen indflydelse på vækst af dendritter idet et øget indhold af Nb reducerer andelen af dendritisk størkning.
- Ni sejgrer således at Ni indholdet er højest i centrum af dendritterne. Når Ni indholdet falder til ca. 55 % ophører dannelse af dendritter. I stedet dannes karbider og/eller Lavesfase.
- Nb og Mo sejgrer kraftigt således at indholdet af disse elementer er højt i den sidste smelte, der størkner, og dermed lavt i dendritterne.



Figur 5: Koncentration af legeringselementer i det størknede materiale som funktion af andel størknet. Til venstre for den lodrette linje er sammensætning af dendritter. Til højre for linien er den gennemsnitlige sammensætning af det interdendritiske materiale. Det kan bestå af forskellige faser, typisk karbider og Lavesfase.

Opblanding med grundmaterialet

De indledende beregninger blev fulgt af en mere omfattende analyse hvor variation af flere legeringselementer blev taget med: Nb: 2.5% - 4.5%, Mo: 8% - 10%, Cr: 20% - 24%, Fe: 2% - 6%, C: 0.015% - 0.035%.

Analysen blev nu udvidet til at omfatte disse legeringselementers indflydelse på: Mængden af dendritter (γ -fase), størkneintervallet (ΔT), og sejgring af legeringselementer under størkning.

Resultaterne passede godt overens med de indledende resultater, dog med lidt flere detaljer:

- Den koblede effekt af Fe og C har meget kraftig indflydelse på størkningsintervallet således at det stiger kraftigt med samtidig tilsætning begge elementer. I praksis er de to elementer netop koblede fordi de findes i et fast forhold i grundmaterialet.
- Hvis det er muligt at undertrykke karbiddannelse, vil opblanding føre til dannelse af mere γ -fase. Det kan være en fordel i relation til korrosion.

Yderligere beregninger med variation af Nb, Mo og Ti

Der blev udført en serie beregninger hvor Nb, Mo og Ti blev varieret. Nb og Mo blev varieret på tre niveauer: 3,5, 6,5 og 10 %. Ti blev varieret i trin 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 og 10 %.

Resultaterne af disse forsøg var:

- Øget tilsætning af Nb reducerer størkneintervallet uanset hvor meget Mo der tilsættes.

- Øget tilsætning af Nb mindsker sejgring af Nb og Mo i dendritterne uden at det påvirker sejgring af andre elementer.
- Øget tilsætning af Ti mindsker dannelse af dendritter kraftigt og fører til dannelse af flere karbider mellem dendritterne.

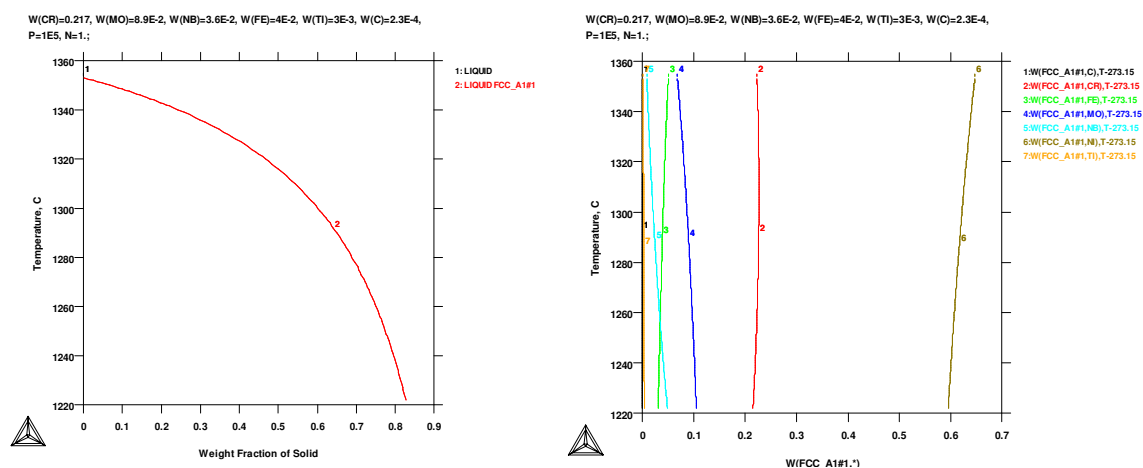
Forbedrede legeringer

Det blev antaget, at mere korrosionsbestandige legeringer skulle være mere homogene end de legeringer, der anvendes nu. Det kan være i form af at overlægssvejsningen kun indeholder én fase, f.eks. kun γ -fase; at den er rent eutektisk, dvs. består af en fin fordeling af to til tre faser; og/eller at det er en legering hvor variationen af kemisk sammensætning er mindst muligt, uanset hvilke faser der findes.

Når man kender effekterne af at ændre på legeringens sammensætning, er det muligt, systematisk at variere legeringselementerne for at se hvor langt man kan komme mod en bestemt løsning.

Det lykkedes at finde en legering, der skulle storkne som ren γ -fase, og hvor sejgringen er lille.

Som det kan ses af figur 6 er storkneintervallet, ΔT , dog ret stort, ca. 130 °C. Sammensætningen af legeringen er: 21,7 % Cr, 8,9 % Mo, 3,6 % Nb, 4,0 % Fe, 0,3 % Ti, 0,023 % C, resten Ni.



Figur6: Venstre storkningsforløbet for legering bestående af 21,7 % Cr, 8,9 % Mo, 3,6 % Nb, 4,0 % Fe, 0,3 % Ti, 0,023 % C, resten Ni. Højre, variation af legeringselementer i det storknede materiale under storkning.

Overordnet set var resultaterne af beregningerne i god overensstemmelse med de forsøgsdata, vi kunne finde i litteraturen. Der var dog undervejs i projektet diskussioner vedr. databasernes kvalitet. Flere af de sammensætninger, der blev undersøgt var i yderområderne af de databaser, der er til rådighed. Specielt beregningerne med tilsætning af Ti gav "underlige" resultater for nogle sammensætninger. Derfor er vigtigt, at supplere beregninger med forsøg.

Det er antaget, at jo mindre sejgring, der er under storkning, jo mere korrosionsbestandig vil overlægssvejsningerne være.

Nogle generelle konklusioner af beregningerne er:

- Det er muligt, vha. modellering at pege på materialer, der har sandsynlighed for minimeret korrosion.

- Modellering er omfattende og kræver beregninger af mange kombinationer af sammensætninger. Kvalitet afhænger af databasens kvalitet.
- Kvaliteten af beregningerne afhænger meget af der findes eksperimentelle resultater, der kan verificere resultaterne.

Termodynamisk analyse af overfladereaktioner på overlagsvejsninger

Undervejs i projektet var der flere gange diskussioner af hvor korrosion initieres. Ved projektets start var hypotesen, at det er dendriternes kerne, dvs. det første materiale, der størkner, der korroderede, fordi de elektrokemisk ædleste legeringselementer blev opkoncentreret mellem dendritterne. Denne tanke blev styrket af sejgringsprofiler fra tidligere projekter og af resultaterne af størkningsberegningerne.

Senere i projektet viste det sig, at korrosion sandsynligvis kan initieres mellem dendritterne også. For at få et bedre overblik over de korrosionsmekanismer, der kan være aktive blev det besluttet at forsøge, at beregne hvilke korrosionsprodukter, der er de mest stabile.

Analyserne af overfladebelægninger på kedelvæggene viste, at korrosionsprodukterne er metaloxider, -klorider og -oxyklorider.

Med de seks metaller, der udgør legeringen er antallet af oxider og klorider meget stort. Den første opgave var derfor at få et overblik over de mulige korrosionsprodukter, og derefter at beregne deres kemiske potentiale i det givne miljø. Det er et stort detektivarbejde, at finde data og at opstille de reaktioner, der skal regnes på. Samtidig var Karthik plaget af sygdom mens arbejdet stod på. Det betød, at analysen af data ikke blev så grundig, som det var ønsket. Det ville især have været til stor nytte at sammenholde beregningerne med analyser af de korrosionsprodukter, der findes i kedlerne. Et mere detaljeret overblik over alle oxider, klorider og oxyklorider findes i appendix. De konklusioner, der umiddelbart kan drages er:

- Næsten alle rene metaller er udsatte for korrosion med klorid i temperaturintervallet 450-500°C.
- Metaloxider er relativt upåvirkede af reaktioner med klorid.
- Beregningerne har til formål at identificere de legeringselementer, der er mest udsat for korrosion. I og med at alle metaller er udsatte, jf. beregningerne, er dette ikke umiddelbart muligt.
- Beregningerne skal sammenholdes med studier af korrosionsprodukter før beregningerne kan give yderligere oplysninger.

Støbning af testmaterialer

Det var planen, at der i projektet skulle fremstilles en række legeringer, som skulle testes i praksis. Derfor blev der tidligt indkøbt digler og råmaterialer til det formål. Der blev lavet en forsøgsopstilling hvor det er muligt, at støbe Ni-baserede legeringer, ca. 15 kg ad gangen.

Der blev støbt emner af IN 625 som viste at metoden fungerer, og at det er muligt, at håndtere legeringerne i laboratoriet.

Da der i projektet ikke blev peget på mulige forsøgslegeringer, blev forsøgene dog ikke ført videre.

Konklusioner

- Accelererede elektrokemiske tests viste sig at være vanskelige og den metode der var valgt var upålidelig. Der var to årsager til dette. 1: Det var vanskeligt at opnå stabile forsøgsbetingelser i målecellen. 2: Prøvens geometri og forskellige ukontrollerede kemiske reaktioner i svejsningen og ved saltsmeltens overflade. Problemerne med at opnå stabilitet viste sig, at være en akilleshæl i denne del af projektet og det var årsag til væsentlige forsinkelser.
- Termodynamisk modellering gav en række interessante resultater, bl.a. vedr. koblingen mellem indhold af jern og kulstof og mht. hvordan de forskellige legeringselementer sejgrer i materialet. Metoden fortæller dog ikke noget om risikoen for korrosion. Her manglede koblingen til de elektrostatiske forsøg, der gerne skulle give oplysninger om hvilke faser, der har størst betydning for korrosion.
- Beregninger af kemiske ligevægte mellem legeringselementer, ilt og klor viser at alle metaller reagerer med både klor og ilt ved 450 til 500 °C. Oxiderne er de mest stabile reaktionsprodukter dvs. at når de først er dannet, deltager de ikke i yderligere kemiske reaktioner. Det kan klorider og oxyklorder i princippet godt.

Appendix

Modelling possible corrosion reactions of elements within IN-625 with Chlorine

Analyses summary:

Modelling Path:

1. The most easily formable oxides were identified (where the ‘free-energy change is the least for a particular oxide-formation reaction’).
2. In the next step, the ‘free-energy changes’ for all possible reactions of chosen METAL-OXIDES (for each of the 6 elements) with Chlorine forming corresponding metal-chlorides and/or metal-oxychlorides were calculated and tabulated for comparison.
3. Additionally, the ‘free-energy changes’ for all possible reactions of the PURE-METAL (for all 6 elements) with Chlorine forming corresponding metal-chlorides and/or metal-oxychlorides were calculated and tabulated for comparison.

Results and discussion:

From the ‘free-energy change values’ of the reactions predicted, the following were deduced:

To start with: Formation of Metal Oxides:

1. Of the two reported Nickel-oxides, NiO & Ni₂O₃, only NiO is listed in ThermoCalc database and so, this was the chosen metal-oxide of Ni for all further reactions/analysis.
2. For Chromium, 9 Cr-oxides are reported from different sources, namely CrO, CrO₂, CrO₃, Cr₂O, Cr₂O₂, Cr₂O₃, Cr₃O₄, Cr₅O₁₂ and Cr₈O₂₁. However, Cr₃O₄ is not listed in ThermoCalc database despite being a very well known compound of Chromium and thus had to be ignored for further analysis. Of the remaining 8 metal-oxides, Cr₈O₂₁ requires the lowest energy to form (from Cr and O₂) and is also solid. But, it decomposes before 400°C and thus not suitable for our analysis which focuses on reactions between 450 and 500°C. Hence, the next most suitable oxide is Cr₅O₁₂, which exists as solid till about 600°C and also has the next lowest ‘free-energy change’ for its formation. A similar approach is applied in choosing the potential candidate metal-oxide for each of the elements respectively.
3. In the case of Molybdenum, of the notable 7 oxides, MoO₃ is the chosen Mo-oxide among the rest. Similarly, it is Nb₂O₅ for Niobium, Fe₃O₄ for Iron and Ti₄O₇ for Titanium.

Part 1: Interaction of Metal-oxides with Chlorine

Assuming that there DOES EXIST at least a thin oxide-film layer on IN-625, we proceed to interpret the results (as shown in the calculations, see Table 8) as below:

Let us consider only the skeletal schematic of the reaction of metal oxides with chlorine, i.e. no other compound or species is considered to be involved in the reactions predicted except oxygen wherever necessary. This means that all the proposed chemical-corrosion simulating-reactions are written in such a way that the reactants are just the metal-oxide and chlorine ONLY (and oxygen too, if necessary, while considering the reactions of pure metals).

There are two possibilities. One is the formation of METAL-CHLORIDES and the other is the formation of METAL-OXYCHLORIDES. Both these cases are examined below.

(a). *Case 1 - Reaction between Metal-oxides and Chlorine to form METAL-CHLORIDES:*

Theoretically speaking,

1. Almost all the metal-oxides react in more than one way to form metal-chlorides with varying oxidation states.
2. All reactions between metal-oxides of Cr, Mo, Nb, Fe and Ti with chlorine do have a 'positive value' for the 'free energy change' accompanying the corresponding reaction. This, in principle, means that the 'forward reaction' (i.e. formation of metal-chlorides from corresponding metal-oxides) may/do not seem to occur spontaneously, but do require very high energy in spite of the high temperature conditions (450-500°C). So, in principle (theoretically speaking), these reactions should not occur in practice (unless and until there is/are one or more external agents such as an additional alien reactant species, which obviously is not considered here and is practically difficult to predict). Hence, for the moment, purely based on the present calculations, all the metal oxides of Cr, Mo, Nb, Fe and Ti SHOULD NOT REACT with chlorine and thus are CORROSION RESISTANT.
3. The only exception to the above is Nickel-Oxide, NiO, which DOES seem to react with chlorine to form NiCl₂ as is evident from its 'negative value' of the 'free-energy change', which (in principle) means that the 'forward reaction' is possible and could occur spontaneously (under given conditions). Hence, NiO (and thus, Ni) could CORRODE in the presence of chlorine at that given temperature range albeit a bit slowly maybe, as is evident from its 'very low negative value' (i.e. very close to zero). However, there is some consolation to this situation due to the fact that NiCl₂ stays as SOLID within the range of our analysis (450-500°C) and well beyond the 600°C range. Thus, we could possibly expect that this nickel-chloride layer may not react further or in other words, MAY NOT CORRODE FURTHER.
4. Subsequently, if we presume that ONLY METAL-CHLORIDES ARE FORMED then, we should tend to believe that the corresponding metal-oxides are, more or less, fairly CORROSION RESISTANT (which also partially depends on the thickness of the oxide-film and diffusivity-strength of chlorine through those oxide-films).

(b). *Case 2 - Reaction between Metal-oxides and Chlorine to form METAL-OXYCHLORIDES:*

Similar to the formation of metal-chlorides above (and following a similar argument), it is evident from the calculated 'free-energy values (Table 8)' that:

1. Except for Ni (for which no 'nickel-oxychloride' is listed in ThermoCalc database), metal oxides of Cr, Mo and Ti do show a 'positive value' indicating that the proposed 'forward-reaction', the formation of metal-oxychlorides (i.e. the corrosion reaction), DO NOT seem to occur spontaneously and thus, are virtually supposed to be CORROSION RESISTANT.
2. In case of Niobium (Nb₂O₅), although two of the three Nb-oxychlorides formation show a 'positive value', the formation of 'NbO₂Cl' does have a 'negative value' albeit being very

very small (i.e. very close to zero), especially around 450-500°C. This compound, NbO₂Cl, is a SOLID which decomposes around 725-730°C. Thus, within the temperature range of the present investigation (450-500°C), it is relatively stable and (like in the case of NiCl₂-formation discussed above) thus, MAY NOT react further or MAY NOT CORRODE further. However, this depends on the strength of NbO₂Cl to resist further diffusion of chlorine through it or the diffusivity (capacity/strength) of chlorine.

3. With iron, Fe₃O₄; the calculated 'free-energy change values' do show a 'negative-sign' similar to NbO₂Cl above albeit with an even 'LESSER NEGATIVE VALUE'. Interestingly, at 600°C, the formation of FeOCl shows a low, but a 'positive value' indicating that the 'forward-reaction' is NOT spontaneous. There is GRADUAL DECREASE in the ease/spontaneity with which Fe₃O₄ reacts with chlorine to form FeOCl when the temperature is increased from 25°C to 600°C. Further, FeOCl too is a SOLID that decomposes around 725-730°C. Thus, like NbO₂Cl above, Fe₃O₄ too MAY NOT react much after the initial and possibly slow/limited reaction (corrosion) with chlorine.

However, we know that in reality this above scenario is not the case. It is well documented that Inconel-625 DOES CORRODE. One of the possible reasons could be the presence of one or multiple compounds apart from chlorine that could either initiate or accelerate the corrosion process.

The other possible reason could be a 'galvanic effect' of the more stable oxides or carbides (which were not considered for this analysis as per our initial discussion) present in the neighbourhood. If one metal-oxide has a higher 'redox-potential' in the corresponding electrochemical series (considering just the respective oxides alone, here), i.e. a more 'positive electrode potential (with respect to standard hydrogen potential)', then eventually the other metal-oxides nearby with a lesser redox-potential value (i.e. more 'negative values') will be forced to corrode.

Part 2: Interaction of PURE-Metal with Chlorine

We do know that in general, there exists at least a thin oxide-film over Inconel-625 all the time and so, the analysis in 'Part 1' above holds good.

In reality, it is also observed in the power plants that a layer of corrosion products develops on the surface of Inconel-625 over a period of time. So, there could also be a situation that chlorine might be successful enough to diffuse through the layer and further attack the base-metal or alternatively, might also form other related metal-chlorides that are either in the gaseous or liquid form around 450-500°C and thus may 'fall-off' of the panel exposing fresh base-metal to the corrosion front. In this context, it eventually becomes imperative to analyse the reactions of PURE-metal (s) with chlorine. It is as follows:

The calculated 'free-energy values' for the proposed chemical/corrosion reaction of PURE-metals with chlorine are listed in Table 9. The data reveal the following:

1. All the pure-metals, namely Ni, Cr, Mo, Nb, Fe and Ti, DO REACT almost READILY or SPONTANEOUSLY with chlorine to form a range of corresponding metal-chlorides and metal-oxychlorides, respectively. The 'free energy values' dictate the ease with which each of them is formed.
2. In the case of metal-chlorides formed around 450-500°C, the most vulnerable reactions from each of the pure-metals (see Table 9), respectively, are formation of NiCl₂ for Ni (excluding the formation of Ni₂Cl₄, probable dimer of NiCl₂), formation of CrCl₃ for Cr, formation of MoCl₄/MoCl₅ for Mo, formation of NbCl₅/NbCl₄ for Nb, formation of FeCl₃/FeCl₂ for Fe

and formation of TiCl_4 for Ti. Comparing the ‘free-energy change’ values for these above reactions, we can conclude the approximate order of their relative reactivity. The corresponding DECREASING ORDER of the metals’ reactivity with chlorine is as follow: $\text{Ti} > \text{Nb} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Fe} > \text{Ni}$. But, it is important to check here, if these most easily formed chlorides are (STABLE AS) SOLID or liquid or gas around 450-500°C to eventually, ascertain the vulnerability of the corresponding metal. NiCl_2 is SOLID till ~1030°C, CrCl_3 is SOLID till ~825°C, MoCl_4 & MoCl_5 turn LIQUIDS before 350°C, NbCl_4 DECOMPOSES around 455°C while NbCl_5 turns LIQUID at 206°C, FeCl_3 turns LIQUID at 308°C while FeCl_2 turns LIQUID at 677°C and finally, TiCl_4 is a LIQUID at room temperature-25°C. Consistent with the earlier arguments that compounds stable as SOLID around 450-500°C MAY NOT pose a threat of further corrosion, the slightly revamped reactivity order would possibly be $\text{Ti} > \text{Nb} > \text{Mo} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Ni}$. However, there could still be slight changes in this order owing to the fact some more equally compounds could be formed with relative ease which are either liquid or gas (whose free-energy values are just marginally lesser to the ones explained here; see Table 9).

3. In the case of metal-oxychlorides formation, the respective most vulnerable reactions are formation of CrO_2Cl_2 for Cr, formation of MoO_2Cl_2 for Mo, NbO_2Cl for Nb, FeOCl for Fe and TiOCl for Ti. There is no Ni-oxychloride listed in ThermoCalc database. Further, CrO_2Cl_2 is a GAS at room temperature, MoO_2Cl_2 turns LIQUID at 176°C, NbO_2Cl is a SOLID around 450-500°C, FeOCl is a SOLID around 450-500°C and TiOCl too is a SOLID around 450-500°C. So, eventually, the threat of vulnerability would be more Cr and Mo.

Thus, in case of reaction of PURE-metals with chlorine, the reactivity-order is a bit difficult to generalise as there is an overall competition of various factors that would eventually decide which element is better or worst with respect to corrosion.

Plausible tentative Conclusion:

1. In Case-2, reaction of pure-metals with chlorine; almost all the metals are more or less vulnerable to chlorine attack around 450-500°C, the relative order being marginally different considering many factors.
2. In Case-1, reaction of metal-oxides with chlorine; the calculations mostly predict that the metal-oxide layer is virtually corrosion resistant. However, as mentioned earlier and from previous experience, it is evident that Inconel-625 does corrode albeit a bit slowly, possibly due to the ‘Galvanic effect’. So, surely, additional experiments are needed to ascertain the ‘electrochemical series’ values for the metal-oxides considered. Only then, we can decide which metal-oxide is better or worst and thus try to choose those metal-oxides WHICH HAVE NEARLY THE SAME REDOX-POTENTIAL to avoid drastic corrosion vulnerability.
3. This whole exercise was conceived and performed to possibly identify the most corrosion-prone elements/elemental species and thereby, possibly determine an approximate corrosion mechanism albeit with limited success.
4. The positive conclusion is that the next and probably the more decisive step towards identifying the key elements/species to design better alloys have been projected.

Table 1: Factorial design with four elements (Fe/C, Nb, Mo and Cr: '**Fixed values**' of Fe/C) arranged as per 'Yates' algorithm.

Cal.No: or N th run	Iteration type / Yates's order (in signs '+/-')				Primary Ni-phase(γ) solidification								
					Temperature range (°C)			Fraction (γ)	Change in elemental conc. (wt. fraction)				
	Fe/C	Nb	Mo	Cr	T _{start}	T _{end}	ΔT		Ni	Cr	Mo	Nb	Fe
Ref.	'Signs' not applicable				1351	1198.5	152.5	0.87	0.07	0.02	-0.04	-0.06	0.01
0	-	-	-	-	1374	1201.5	172.5	0.93	0.08	0.02	-0.05	-0.07	0.014
A	+	-	-	-	1376	1234	142	0.88	0.06	0.003	-0.04	-0.04	0.03
B	-	+	-	-	1351	1187.5	163.5	0.88	0.07	0.04	-0.04	-0.08	0.015
AB	+	+	-	-	1353	1219	134	0.80	0.04	0.015	-0.03	-0.05	0.03
C	-	-	+	-	1366	1202.5	163.5	0.92	0.09	0.01	-0.05	-0.6	0.01
AC	+	-	+	-	1368	1244.5	123.5	0.85	0.05	0.0	-0.05	-0.03	0.03
BC	-	+	+	-	1343	1176	167	0.87	0.07	0.03	-0.04	-0.08	0.015
ABC	+	+	+	-	1344	1210	134	0.79	0.04	0.01	-0.04	-0.04	0.03
D	-	-	-	+	1361	1185	176	0.92	0.09	0.01	-0.05	-0.06	0.01
AD	+	-	-	+	1364	1218.5	145.5	0.86	0.06	-0.006	-0.05	-0.03	0.03
BD	-	+	-	+	1338	1170	168	0.85	0.06	0.03	-0.04	-0.07	0.015
ABD	+	+	-	+	1340	1203	137	0.77	0.04	0.01	-0.03	-0.04	0.03
CD	-	-	+	+	1353	1181.5	171.5	0.90	0.09	0.01	-0.06	-0.05	0.015
ACD	+	-	+	+	1355	1222	133	0.84	0.05	-0.008	-0.05	-0.03	0.03
BCD	-	+	+	+	1328	1158	170	0.85	0.07	0.02	-0.04	-0.06	0.015
ABCD	+	+	+	+	1330	1192	138	0.76	0.05	0.01	-0.04	-0.04	0.02

Note: The '+ve' and '-ve signs' indicate the choice of a 'higher or a lower limiting value' for the respective element during Scheil calculations.

Table 1: Reactions of Ni

Sl. No:	Reactions	$\Delta G \times 10^5$ (Joules)							
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
	Formation of Ni-Oxides:								
1.	$\text{Ni} + 0.5\text{O}_2 = \text{NiO}$	- 2.116	- 2.046	- 1.954	- 1.865	- 1.778	- 1.734	- 1.691	- 1.605
	Note: Compound Ni_2O_3 is NOT listed in 'ThermoCalc'.								
	Formation of Ni-Chlorides:								
2.	$\text{Ni} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{NiCl}$	+ 1.392	+ 1.314	+ 1.211	+ 1.109	+ 1.009	+ 0.959	+ 0.909	+ 0.811
3.	$\text{Ni} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2$	- 2.586	- 2.472	- 2.321	- 2.174	- 2.027	- 1.955	- 1.883	- 1.739
4.	$\text{Ni} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{NiCl}_3$	- 1.131	- 1.113	- 1.089	- 1.064	- 1.037	- 1.024	- 1.009	- 0.982
5.	$2\text{Ni} + 2\text{Cl}_2 = \text{Ni}_2\text{Cl}_4$	- 3.163	- 3.109	- 3.036	- 2.962	- 2.887	- 2.849	- 2.810	- 2.733
6.	$\text{NiO} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{NiCl} + 0.5\text{O}_2$	+ 3.508	+ 3.359	+ 3.165	+ 2.974	+ 2.787	+ 2.693	+ 2.601	+ 2.416
7.	$\text{NiO} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2 + 0.5\text{O}_2$	- 0.471	- 0.426	- 0.367	- 0.308	- 0.2495	- 0.221	- 0.192	- 0.135
8.	$\text{NiO} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{NiCl}_3 + 0.5\text{O}_2$	+ 0.985	+ 0.933	+ 0.865	+ 0.801	+ 0.741	+ 0.711	+ 0.681	+ 0.623
9.	$2\text{NiO} + 2\text{Cl}_2 = \text{Ni}_2\text{Cl}_4 + \text{O}_2$	+ 1.069	+ 0.983	+ 0.872	+ 0.768	+ 0.669	+ 0.6199	+ 0.572	+ 0.477
	Formation of Ni-Oxy-Chlorides:								
	None listed in 'Thermocalc'								

Table 2: Reactions of Cr:

Sl. No:	Reactions	$\Delta G \times 10_5$ (Joules)							
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
	Formation of Cr-Oxides:								
1.	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 = \text{CrO}$	+ 1.527	+ 1.443	+ 1.333	+ 1.224	+ 1.116	+ 1.063	+ 1.010	+ 0.905
2.	$\text{Cr} + \text{O}_2 = \text{CrO}_2$	- 5.294	- 5.161	- 4.982	- 4.802	- 4.620	- 4.529	Temp' range exceeded	
3.	$\text{Cr} + 1.5\text{O}_2 = \text{CrO}_3$	- 5.012	- 4.813	- 4.553	- 4.3298	Temperature range exceeded			
4.	$2\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}$	+ 2.311	+ 2.203	+ 2.063	+ 1.926	+ 1.792	+ 1.725	+ 1.660	+ 1.531
5.	$2\text{Cr} + \text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_2$	- 1.092	- 1.130	- 1.179	- 1.224	- 1.268	- 1.289	- 1.309	- 1.349
6.	$2\text{Cr} + 1.5\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$	- 10.589	- 10.386	- 10.119	- 9.855	- 9.595	- 9.466	- 9.337	- 9.082
7.	$5\text{Cr} + 6\text{O}_2 = \text{Cr}_5\text{O}_{12}$	- 26.599	- 25.844	- 24.851	- 23.875	- 22.916	- 22.441	- 21.970	- 21.038
8.	$8\text{Cr} + 10.5\text{O}_2 = \text{Cr}_8\text{O}_{21}$	- 41.835	- 40.506	- 38.764	- 37.060	Temperature range exceeded			
	Note: Compound Cr_3O_4 is NOT listed in ThermoCalc.								
	Formation of Cr-Chlorides:								
9.	$\text{Cr} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{CrCl}$	+ 1.188	+ 1.097	+ 0.976	+ 0.856	+ 0.738	+ 0.679	+ 0.621	+ 0.505
10.	$\text{Cr} + \text{Cl}_2 = \text{CrCl}_2$	- 3.562	- 3.465	- 3.339	- 3.217	- 3.098	- 3.040	- 2.983	- 2.869
11.	$\text{Cr} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{CrCl}_3$	- 4.998	- 4.824	- 4.595	- 4.369	- 4.148	- 4.039	- 3.931	- 3.715
12.	$\text{Cr} + 2\text{Cl}_2 = \text{CrCl}_4$	- 4.086	- 4.008	- 3.904	- 3.802	- 3.700	- 3.650	- 3.599	- 3.499
13.	$\text{Cr} + 2.5\text{Cl}_2 = \text{CrCl}_5$	- 3.919	- 3.781	- 3.600	- 3.422	- 3.47	- 3.159	- 3.073	- 2.901
14.	$\text{Cr} + 3\text{Cl}_2 = \text{CrCl}_6$	- 2.478	- 2.270	- 1.997	- 1.728	- 1.463	- 1.331	- 1.199	- 0.938
15.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 2.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl} + 6\text{O}_2$	+ 32.542	+ 31.327	+ 29.729	+ 28.155	+ 26.605	+ 25.837	+ 25.075	+ 23.564
16.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_2 + 6\text{O}_2$	+ 8.787	+ 8.517	+ 8.154	+ 7.789	+ 7.424	+ 7.240	+ 7.057	+ 6.688
17.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 7.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_3 + 6\text{O}_2$	+ 1.607	+ 1.725	+ 1.878	+ 2.028	+ 2.175	+ 2.247	+ 2.318	+ 2.459
18.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 10\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_4 + 6\text{O}_2$	+ 6.168	+ 5.804	+ 5.329	+ 4.865	+ 4.414	+ 4.192	+ 3.973	+ 3.544
19.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 12.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_5 + 6\text{O}_2$	+ 7.005	+ 6.938	+ 6.850	+ 6.765	+ 6.683	+ 6.644	+ 6.606	+ 6.533
20.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 15\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_6 + 6\text{O}_2$	+ 14.210	+ 14.493	+ 14.864	+ 15.233	+ 15.603	+ 15.789	+ 15.975	+ 16.349

	Formation of Cr-Oxy-Chlorides:								
21.	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{CrOCl}$	- 1.163	- 1.200	- 1.249	- 1.296	- 1.342	- 1.365	- 1.387	- 1.432
22.	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CrOCl}_2$	- 3.369	- 3.359	- 3.344	- 3.329	- 3.314	- 3.307	- 3.299	- 3.283
23.	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{CrOCl}_3$	- 4.414	- 4.337	- 4.234	- 4.133	- 4.032	- 3.982	- 3.932	- 3.832
24.	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{CrOCl}_4$	- 3.934	- 3.786	- 3.591	- 3.398	- 3.207	- 3.111	- 3.017	- 2.828
25.	$\text{Cr} + \text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{CrO}_2\text{Cl}$	- 3.340	- 3.318	- 3.287	- 3.256	- 3.225	- 3.209	- 3.193	- 3.161
26.	$\text{Cr} + \text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CrO}_2\text{Cl}_2$	- 4.816	- 4.724	- 4.601	- 4.479	- 4.358	- 4.297	- 4.237	- 4.117
27.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 2.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrOCl} + 3.5\text{O}_2$	+ 20.786	+ 19.841	+ 18.605	+ 17.394	+ 16.204	+ 15.616	+ 15.033	+ 13.879
28.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 5\text{Cl}_2 = 5\text{CrOCl}_2 + 3.5\text{O}_2$	+ 9.753	+ 9.050	+ 8.130	+ 7.229	+ 6.344	+ 5.908	+ 5.476	+ 4.622
29.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 7.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrOCl}_3 + 3.5\text{O}_2$	+ 4.529	+ 4.159	+ 3.679	+ 3.211	+ 2.756	+ 2.532	+ 2.312	+ 1.879
30.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 10\text{Cl}_2 = 5\text{CrOCl}_4 + 3.5\text{O}_2$	+ 6.927	+ 6.912	+ 6.896	+ 6.886	+ 6.883	+ 6.884	+ 6.887	+ 6.897
31.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 2.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrO}_2\text{Cl} + \text{O}_2$	+ 9.899	+ 9.255	+ 8.415	+ 7.595	+ 6.793	+ 6.398	+ 6.007	+ 5.235
32.	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 5\text{Cl}_2 = 5\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	+ 2.522	+ 2.225	+ 1.844	+ 1.478	+ 1.126	+ 0.954	+ 0.785	+ 0.454

Table 3: Reactions of Mo:

Sl. No:	Reactions	$\Delta G \times 10^5$ (Joules)							
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
	Formation of Mo-Oxides:								
1.	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 = \text{MoO}$	+ 3.232	+ 3.147	+ 3.035	+ 2.924	+ 2.814	+ 2.759	+ 2.705	+ 2.596
2.	$\text{Mo} + \text{O}_2 = \text{MoO}_2$	- 5.335	- 5.195	- 5.010	- 4.828	- 4.648	- 4.559	- 4.471	- 4.295
3.	$\text{Mo} + 1.5\text{O}_2 = \text{MoO}_3$	- 6.675	- 6.482	- 6.227	- 5.975	- 5.726	- 5.602	- 5.479	- 5.237
4.	$2\text{Mo} + 3\text{O}_2 = \text{Mo}_2\text{O}_6$	- 10.644	- 10.430	- 10.146	- 9.863	- 9.583	- 9.444	- 9.305	- 9.029
5.	$3\text{Mo} + 4.5\text{O}_2 = \text{Mo}_3\text{O}_9$	- 17.529	- 17.155	- 16.659	- 16.167	- 15.681	- 15.439	- 15.199	- 14.722
6.	$4\text{Mo} + 6\text{O}_2 = \text{Mo}_4\text{O}_{12}$	- 24.062	- 23.511	- 22.784	- 22.063	- 21.351	- 20.997	- 20.645	- 19.946
7.	$5\text{Mo} + 7.5\text{O}_2 = \text{Mo}_5\text{O}_{15}$	- 30.393	- 29.666	- 28.704	- 27.754	- 26.814	- 26.347	- 25.883	- 24.959
	Formation of Mo-Chlorides:								
8.	$\text{Mo} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl}$	+ 3.847	+ 3.758	+ 3.642	+ 3.527	+ 3.413	+ 3.357	+ 3.301	+ 3.189
9.	$\text{Mo} + \text{Cl}_2 = \text{MoCl}_2$	- 2.433	- 2.317	- 2.164	- 2.015	- 1.868	- 1.795	- 1.723	- 1.579
10.	$\text{Mo} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_3$	- 3.629	- 3.477	- 3.279	- 3.087	- 2.898	- 2.806	- 2.714	- 2.535
11.	$\text{Mo} + 2\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_4$	- 4.022	- 3.837	- 3.599	- 3.371	- 3.173	- 3.080	- 2.988	- 2.808
12.	$\text{Mo} + 2.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_5$	- 4.235	- 3.978	- 3.651	- 3.373	- 3.106	- 2.976	- 2.848	- 2.596
13.	$\text{Mo} + 3\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_6$	- 3.910	- 3.583	- 3.160	- 2.753	- 2.359	- 2.168	- 1.980	- 1.163
14.	$\text{MoO}_3 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl} + 1.5\text{O}_2$	+ 10.522	+ 10.240	+ 9.869	+ 9.502	+ 9.139	+ 8.959	+ 8.781	+ 8.426
15.	$\text{MoO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{MoCl}_2 + 1.5\text{O}_2$	+ 4.242	+ 4.165	+ 4.062	+ 3.9599	+ 3.858	+ 3.808	+ 3.757	+ 3.657
16.	$\text{MoO}_3 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_3 + 1.5\text{O}_2$	+ 3.046	+ 3.005	+ 2.947	+ 2.888	+ 2.827	+ 2.797	+ 2.765	+ 2.702
17.	$\text{MoO}_3 + 2\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_4 + 1.5\text{O}_2$	+ 2.653	+ 2.645	+ 2.627	+ 2.604	+ 2.553	+ 2.523	+ 2.492	+ 2.429
18.	$\text{MoO}_3 + 2.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_5 + 1.5\text{O}_2$	+ 2.4399	+ 2.503	+ 2.576	+ 2.602	+ 2.6197	+ 2.627	+ 2.632	+ 2.640
19.	$\text{MoO}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_6 + 1.5\text{O}_2$	+ 2.764	+ 2.898	+ 3.066	+ 3.222	+ 3.366	+ 3.434	+ 3.499	+ 3.624
	Formation of Mo-Oxy-Chlorides:								
20.	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}$	- 0.559	- 0.599	- 0.651	- 0.701	- 0.749	- 0.773	- 0.797	- 0.844
21.	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_2$	- 4.617	- 4.446	- 4.223	- 4.003	- 3.787	- 3.680	- 3.574	- 3.363
22.	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_3$	- 5.259	- 5.035	- 4.742	- 4.455	- 4.208	- 4.088	- 3.971	- 3.739
23.	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_4$	- 5.431	- 5.153	- 4.828	- 4.518	- 4.218	- 4.070	- 3.925	- 3.639

24.	$\text{Mo} + \text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoO}_2\text{Cl}$	- 3.617	- 3.596	- 3.566	- 3.536	- 3.506	- 3.491	- 3.476	- 3.446
25.	$\text{Mo} + \text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{MoO}_2\text{Cl}_2$	- 6.282	- 6.043	- 5.738	- 5.469	- 5.211	- 5.084	- 4.958	- 4.712
26.	$\text{MoO}_3 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoOCl} + \text{O}_2$	+ 6.115	+ 5.882	+ 5.576	+ 5.274	+ 4.977	+ 4.829	+ 4.683	+ 4.392
27.	$\text{MoO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_2 + \text{O}_2$	+ 2.058	+ 2.036	+ 2.004	+ 1.971	+ 1.939	+ 1.922	+ 1.906	+ 1.874
28.	$\text{MoO}_3 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_3 + \text{O}_2$	+ 1.415	+ 1.446	+ 1.484	+ 1.520	+ 1.518	+ 1.514	+ 1.509	+ 1.497
29.	$\text{MoO}_3 + 2\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_4 + \text{O}_2$	+ 1.244	+ 1.329	+ 1.398	+ 1.457	+ 1.508	+ 1.532	+ 1.555	+ 1.597
30.	$\text{MoO}_3 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoO}_2\text{Cl} + 0.5\text{O}_2$	+ 3.058	+ 2.886	+ 2.660	+ 2.438	+ 2.219	+ 2.111	+ 2.004	+ 1.791
31.	$\text{MoO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 0.5\text{O}_2$	+ 0.393	+ 0.439	+ 0.489	+ 0.505	+ 0.515	+ 0.519	+ 0.521	+ 0.524

Table 4: Reactions of Nb:

Sl. No:	Reactions	$\Delta G \times 10^5$ (Joules)							
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
	Formation of Nb-Oxides:								
1.	$\text{Nb} + 0.5\text{O}_2 = \text{NbO}$	- 3.919	- 3.850	- 3.759	- 3.668	- 3.578	- 3.533	- 3.488	- 3.399
2.	$\text{Nb} + \text{O}_2 = \text{NbO}_2$	- 7.392	- 7.253	- 7.068	- 6.885	- 6.705	- 6.615	- 6.526	- 6.351
3.	$2\text{Nb} + 2.5\text{O}_2 = \text{Nb}_2\text{O}_5$	- 17.659	- 17.324	- 16.882	- 16.444	- 16.010	- 15.795	- 15.581	- 15.156
	Formation of Nb-Chlorides:								
4.	$\text{Nb} + \text{Cl}_2 = \text{NbCl}_2$	- 3.647	- 3.542	- 3.404	- 3.270	- 3.139	- 3.075	- 3.011	- 2.885
5.	$\text{Nb} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{NbCl}_3$	- 5.149	- 4.983	- 4.766	- 4.553	- 4.345	- 4.242	- 4.139	T. R. E.
6.	$\text{Nb} + 2\text{Cl}_2 = \text{NbCl}_4$	- 6.056	- 5.835	- 5.546	- 5.265	- 4.988	- 4.852	Temp' range exceeded	
7.	$\text{Nb} + 2.5\text{Cl}_2 = \text{NbCl}_5$	- 6.842	- 6.560	- 6.193	- 5.905	- 5.637	- 5.508	- 5.381	T. R. E.
8.	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_2 + 2.5\text{O}_2$	+ 10.365	+ 10.241	+ 10.073	+ 9.903	+ 9.732	+ 9.646	+ 9.560	+ 9.387
9.	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_3 + 2.5\text{O}_2$	+ 7.361	+ 7.358	+ 7.349	+ 7.337	+ 7.321	+ 7.312	+ 7.302	T. R. E.
10.	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_4 + 2.5\text{O}_2$	+ 5.547	+ 5.655	+ 5.789	+ 5.914	+ 6.034	+ 6.092	Temp' range exceeded	
11.	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_5 + 2.5\text{O}_2$	+ 3.975	+ 4.204	+ 4.496	+ 4.634	+ 4.736	+ 4.779	+ 4.819	T. R. E.
	Formation of Nb-Oxy-Chlorides:								
12.	$\text{Nb} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{NbOCl}_2$	- 7.023	- 6.844	- 6.611	- 6.383	- 6.159	- 6.049	- 5.940	- 5.724
13.	$\text{Nb} + 0.5\text{O}_2 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{NbOCl}_3$	- 7.857	- 7.624	- 7.320	- 7.024	- 6.733	Temperature range exceeded		
14.	$\text{Nb} + \text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{NbO}_2\text{Cl}$	- 9.048	- 8.853	- 8.598	- 8.349	- 8.105	- 7.984	- 7.865	- 7.628
15.	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{Cl}_2 = 2\text{NbOCl}_2 + 1.5\text{O}_2$	+ 3.613	+ 3.635	+ 3.659	+ 3.677	+ 3.691	+ 3.696	+ 3.701	+ 3.709
16.	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{NbOCl}_3 + 1.5\text{O}_2$	+ 1.945	+ 2.076	+ 2.241	+ 2.396	+ 2.544	Temperature range exceeded		
17.	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2 = 2\text{NbO}_2\text{Cl} + 0.5\text{O}_2$	- 0.437	- 0.382	- 0.315	- 0.255	- 0.199	- 0.173	- 0.148	- 0.100
	Note: Compound $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ is NOT listed in 'ThermoCalc'.								

Table 5: Reactions of Fe:

Sl. No:	Reactions	$\Delta G \times 10^5$ (Joules)							
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
	Formation of Fe-Oxides:								
1.	$\text{Fe} + 0.5\text{O}_2 = \text{FeO}$	- 2.524	- 2.473	- 2.408	- 2.344	- 2.282	- 2.251	- 2.221	- 2.159
2.	$\text{Fe} + \text{O}_2 = \text{FeO}_2$	+ 0.624	+ 0.599	+ 0.569	+ 0.541	+ 0.515	+ 0.503	+ 0.491	+ 0.469
3.	$2\text{Fe} + 1.5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$	- 7.430	- 7.225	- 6.957	- 6.693	- 6.434	- 6.306	- 6.179	- 5.928
4.	$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	- 10.175	- 9.916	- 9.577	- 9.247	- 8.925	- 8.767	- 8.612	- 8.308
	Formation of Fe-Chlorides:								
5.	$\text{Fe} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{FeCl}$	+ 1.578	+ 1.493	+ 1.379	+ 1.267	+ 1.156	+ 1.101	+ 1.047	+ 0.939
6.	$\text{Fe} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2$	- 3.018	- 2.921	- 2.795	- 2.672	- 2.552	- 2.493	- 2.435	- 2.318
7.	$\text{Fe} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{FeCl}_3$	- 3.322	- 3.163	- 2.958	- 2.759	- 2.630	- 2.571	- 2.513	- 2.401
8.	$2\text{Fe} + 2\text{Cl}_2 = \text{Fe}_2\text{Cl}_4$	- 4.325	- 4.279	- 4.219	- 4.159	- 4.098	- 4.067	- 4.036	- 3.970
9.	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$	- 5.978	- 5.833	- 5.642	- 5.453	- 5.266	- 5.172	- 5.078	- 4.889
10.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1.5\text{Cl}_2 = 3\text{FeCl} + 2\text{O}_2$	+ 14.909	+ 14.394	+ 13.715	+ 13.048	+ 12.393	+ 12.071	+ 11.752	+ 11.125
11.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2 = 3\text{FeCl}_2 + 2\text{O}_2$	+ 1.119	+ 1.153	+ 1.193	+ 1.230	+ 1.268	+ 1.287	+ 1.308	+ 1.354
12.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4.5\text{Cl}_2 = 3\text{FeCl}_3 + 2\text{O}_2$	+ 0.2097	+ 0.426	+ 0.704	+ 0.971	+ 1.034	+ 1.054	+ 1.073	+ 1.105
13.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2 = 1.5\text{Fe}_2\text{Cl}_4 + 2\text{O}_2$	+ 3.687	+ 3.497	+ 3.248	+ 3.008	+ 2.777	+ 2.667	+ 2.559	+ 2.352
14.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4.5\text{Cl}_2 = 1.5\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{O}_2$	+ 1.207	+ 1.167	+ 1.115	+ 1.067	+ 1.027	+ 1.009	+ 0.995	+ 0.973
	Formation of Fe-Oxy-Chlorides:								
15.	$\text{Fe} + 0.5\text{Cl}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{FeOCl}$	- 3.602	- 3.485	- 3.331	- 3.181	- 3.034	- 2.961	- 2.889	- 2.746
16.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1.5\text{Cl}_2 = 3\text{FeOCl} + 0.5\text{O}_2$	- 0.632	- 0.537	- 0.416	- 0.296	- 0.177	- 0.116	- 0.056	+ 0.683

Table 6: Reactions of Ti:

Sl. No:	Reactions	$\Delta G \times 10^5$ (Joules)							
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
	Formation of Ti-Oxides:								
1.	$\text{Ti} + 0.5\text{O}_2 = \text{TiO}$	- 5.104	- 5.029	- 4.935	- 4.841	- 4.749	- 4.703	- 4.657	- 4.566
2.	$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	- 8.888	- 8.749	- 8.565	- 8.382	- 8.199	- 8.109	- 8.019	- 7.839
3.	$2\text{Ti} + 1.5\text{O}_2 = \text{Ti}_2\text{O}_3$	- 14.339	- 14.121	- 13.832	- 13.553	- 13.278	- 13.142	- 13.008	-12.742
4.	$3\text{Ti} + 2.5\text{O}_2 = \text{Ti}_3\text{O}_5$	-23.173	- 22.818	- 22.356	- 21.921	-21.491	- 21.277	- 21.064	-20.639
5.	$4\text{Ti} + 3.5\text{O}_2 = \text{Ti}_4\text{O}_7$	-32.131	- 31.650	- 31.015	- 30.386	- 29.766	- 29.458	- 29.151	-28.543
	Formation of Ti-Chlorides:								
6.	$\text{Ti} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{TiCl}$	+ 1.194	+ 1.115	+ 1.012	+ 0.911	+ 0.812	+ 0.763	+ 0.714	+ 0.618
7.	$\text{Ti} + \text{Cl}_2 = \text{TiCl}_2$	- 4.654	- 4.530	- 4.367	- 4.207	- 4.049	- 3.971	- 3.894	- 3.739
8.	$\text{Ti} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_3$	- 6.527	- 6.3598	- 6.141	- 5.926	- 5.715	- 5.610	- 5.506	- 5.2997
9.	$\text{Ti} + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4$	- 7.338	- 7.172	- 6.963	- 6.765	- 6.575	- 6.483	- 6.392	- 6.215
10.	$2\text{Ti} + 3\text{Cl}_2 = \text{Ti}_2\text{Cl}_6$	- 11.741	- 11.556	- 11.312	- 11.072	- 10.833	- 10.715	- 10.596	- 10.361
11.	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 2\text{Cl}_2 = 4\text{TiCl} + 3.5\text{O}_2$	+ 36.905	+ 36.111	+ 35.064	+ 34.032	+ 33.013	+ 32.509	+ 32.007	+ 31.013
12.	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 4\text{Cl}_2 = 4\text{TiCl}_2 + 3.5\text{O}_2$	+ 13.516	+ 13.531	+ 13.545	+ 13.558	+ 13.568	+ 13.573	+ 13.577	+ 13.585
13.	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 6\text{Cl}_2 = 4\text{TiCl}_3 + 3.5\text{O}_2$	+ 6.022	+ 6.211	+ 6.450	+ 6.681	+ 6.906	+ 7.017	+ 7.127	+ 7.344
14.	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 8\text{Cl}_2 = 4\text{TiCl}_4 + 3.5\text{O}_2$	+ 2.778	+ 2.960	+ 3.161	+ 3.325	+ 3.464	+ 3.525	+ 3.582	+ 3.682
15.	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 6\text{Cl}_2 = 2\text{Ti}_2\text{Cl}_6 + 3.5\text{O}_2$	+ 8.648	+ 8.538	+ 8.390	+ 8.243	+ 8.099	+ 8.028	+ 7.959	+ 7.822
	Formation of Ti-Oxy-Chlorides:								
16.	$\text{Ti} + 0.5\text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{TiOCl}$	- 7.145	- 7.017	- 6.849	- 6.685	- 6.524	- 6.444	- 6.364	- 6.207
17.	$\text{Ti} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{TiOCl}_2$	- 5.350	- 5.323	- 5.288	- 5.251	- 5.215	- 5.196	- 5.178	- 5.140
18.	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 2\text{Cl}_2 = 4\text{TiOCl} + 1.5\text{O}_2$	+ 3.550	+ 3.581	+ 3.616	+ 3.646	+ 3.671	+ 3.683	+ 3.694	+ 3.714
19.	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 4\text{Cl}_2 = 4\text{TiOCl}_2 + 1.5\text{O}_2$	+ 10.730	+ 10.356	+ 9.864	+ 9.381	+ 8.907	+ 8.673	+ 8.441	+ 7.982

Table 7: Metal-OXIDES: Comparison of reactions' 'Free-Energy changes':

Sl. No:	Reactions	$\Delta G \times 10^5$ (Joules)							
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
Formation of Metal-Chlorides:									
NiO	$\text{NiO} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{NiCl} + 0.5\text{O}_2$	+ 3.508	+ 3.359	+ 3.165	+ 2.974	+ 2.787	+ 2.693	+ 2.601	+ 2.416
	$\text{NiO} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2 + 0.5\text{O}_2$	- 0.471	- 0.426	- 0.367	- 0.308	- 0.2495	- 0.221	- 0.192	- 0.135
	$\text{NiO} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{NiCl}_3 + 0.5\text{O}_2$	+ 0.985	+ 0.933	+ 0.865	+ 0.801	+ 0.741	+ 0.711	+ 0.681	+ 0.623
	$2\text{NiO} + 2\text{Cl}_2 = \text{Ni}_2\text{Cl}_4 + \text{O}_2$	+ 1.069	+ 0.983	+ 0.872	+ 0.768	+ 0.669	+ 0.6199	+ 0.572	+ 0.477
Cr ₅ O ₁₂	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 2.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl} + 6\text{O}_2$	+ 32.542	+ 31.327	+ 29.729	+ 28.155	+ 26.605	+ 25.837	+ 25.075	+ 23.564
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_2 + 6\text{O}_2$	+ 8.787	+ 8.517	+ 8.154	+ 7.789	+ 7.424	+ 7.240	+ 7.057	+ 6.688
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 7.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_3 + 6\text{O}_2$	+ 1.607	+ 1.725	+ 1.878	+ 2.028	+ 2.175	+ 2.247	+ 2.318	+ 2.459
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 10\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_4 + 6\text{O}_2$	+ 6.168	+ 5.804	+ 5.329	+ 4.865	+ 4.414	+ 4.192	+ 3.973	+ 3.544
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 12.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_5 + 6\text{O}_2$	+ 7.005	+ 6.938	+ 6.850	+ 6.765	+ 6.683	+ 6.644	+ 6.606	+ 6.533
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 15\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_6 + 6\text{O}_2$	+ 14.210	+ 14.493	+ 14.864	+ 15.233	+ 15.603	+ 15.789	+ 15.975	+ 16.349
MoO ₃	$\text{MoO}_3 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl} + 1.5\text{O}_2$	+ 10.522	+ 10.240	+ 9.869	+ 9.502	+ 9.139	+ 8.959	+ 8.781	+ 8.426
	$\text{MoO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{MoCl}_2 + 1.5\text{O}_2$	+ 4.242	+ 4.165	+ 4.062	+ 3.9599	+ 3.858	+ 3.808	+ 3.757	+ 3.657
	$\text{MoO}_3 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_3 + 1.5\text{O}_2$	+ 3.046	+ 3.005	+ 2.947	+ 2.888	+ 2.827	+ 2.797	+ 2.765	+ 2.702
	$\text{MoO}_3 + 2\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_4 + 1.5\text{O}_2$	+ 2.653	+ 2.645	+ 2.627	+ 2.604	+ 2.553	+ 2.523	+ 2.492	+ 2.429
	$\text{MoO}_3 + 2.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_5 + 1.5\text{O}_2$	+ 2.4399	+ 2.503	+ 2.576	+ 2.602	+ 2.6197	+ 2.627	+ 2.632	+ 2.640
	$\text{MoO}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_6 + 1.5\text{O}_2$	+ 2.764	+ 2.898	+ 3.066	+ 3.222	+ 3.366	+ 3.434	+ 3.499	+ 3.624
Nb ₂ O ₅	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_2 + 2.5\text{O}_2$	+ 10.365	+ 10.241	+ 10.073	+ 9.903	+ 9.732	+ 9.646	+ 9.560	+ 9.387
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_3 + 2.5\text{O}_2$	+ 7.361	+ 7.358	+ 7.349	+ 7.337	+ 7.321	+ 7.312	+ 7.302	T. R. E.
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_4 + 2.5\text{O}_2$	+ 5.547	+ 5.655	+ 5.789	+ 5.914	+ 6.034	+ 6.092	Temp' range exceeded	
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_5 + 2.5\text{O}_2$	+ 3.975	+ 4.204	+ 4.496	+ 4.634	+ 4.736	+ 4.779	+ 4.819	T. R. E.
Fe ₃ O ₄	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1.5\text{Cl}_2 = 3\text{FeCl} + 2\text{O}_2$	+ 14.909	+ 14.394	+ 13.715	+ 13.048	+ 12.393	+ 12.071	+ 11.752	+ 11.125
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2 = 3\text{FeCl}_2 + 2\text{O}_2$	+ 1.119	+ 1.153	+ 1.193	+ 1.230	+ 1.268	+ 1.287	+ 1.308	+ 1.354
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4.5\text{Cl}_2 = 3\text{FeCl}_3 + 2\text{O}_2$	+ 0.2097	+ 0.426	+ 0.704	+ 0.971	+ 1.034	+ 1.054	+ 1.073	+ 1.105
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2 = 1.5\text{Fe}_2\text{Cl}_4 + 2\text{O}_2$	+ 3.687	+ 3.497	+ 3.248	+ 3.008	+ 2.777	+ 2.667	+ 2.559	+ 2.352
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4.5\text{Cl}_2 = 1.5\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{O}_2$	+ 1.207	+ 1.167	+ 1.115	+ 1.067	+ 1.027	+ 1.009	+ 0.995	+ 0.973

Ti ₄ O ₇	Ti ₄ O ₇ + 2Cl ₂ = 4TiCl + 3.5O ₂	+ 36.905	+ 36.111	+ 35.064	+ 34.032	+ 33.013	+ 32.509	+ 32.007	+ 31.013
	Ti ₄ O ₇ + 4Cl ₂ = 4TiCl ₂ + 3.5O ₂	+ 13.516	+ 13.531	+ 13.545	+ 13.558	+ 13.568	+ 13.573	+ 13.577	+ 13.585
	Ti ₄ O ₇ + 6Cl ₂ = 4TiCl ₃ + 3.5O ₂	+ 6.022	+ 6.211	+ 6.450	+ 6.681	+ 6.906	+ 7.017	+ 7.127	+ 7.344
	Ti ₄ O ₇ + 8Cl ₂ = 4TiCl ₄ + 3.5O ₂	+ 2.778	+ 2.960	+ 3.161	+ 3.325	+ 3.464	+ 3.525	+ 3.582	+ 3.682
	Ti ₄ O ₇ + 6Cl ₂ = 2Ti ₂ Cl ₆ + 3.5O ₂	+ 8.648	+ 8.538	+ 8.390	+ 8.243	+ 8.099	+ 8.028	+ 7.959	+ 7.822
Formation of Metal-Oxychlorides:									
NiO	No Ni-oxychloride is listed in 'Thermocalc'.								
Cr ₅ O ₁₂	Cr ₅ O ₁₂ + 2.5Cl ₂ = 5CrOCl + 3.5O ₂	+ 20.786	+ 19.841	+ 18.605	+ 17.394	+ 16.204	+ 15.616	+ 15.033	+ 13.879
	Cr ₅ O ₁₂ + 5Cl ₂ = 5CrOCl ₂ + 3.5O ₂	+ 9.753	+ 9.050	+ 8.130	+ 7.229	+ 6.344	+ 5.908	+ 5.476	+ 4.622
	Cr ₅ O ₁₂ + 7.5Cl ₂ = 5CrOCl ₃ + 3.5O ₂	+ 4.529	+ 4.159	+ 3.679	+ 3.211	+ 2.756	+ 2.532	+ 2.312	+ 1.879
	Cr ₅ O ₁₂ + 10Cl ₂ = 5CrOCl ₄ + 3.5O ₂	+ 6.927	+ 6.912	+ 6.896	+ 6.886	+ 6.883	+ 6.884	+ 6.887	+ 6.897
	Cr ₅ O ₁₂ + 2.5Cl ₂ = 5CrO ₂ Cl + O ₂	+ 9.899	+ 9.255	+ 8.415	+ 7.595	+ 6.793	+ 6.398	+ 6.007	+ 5.235
	Cr ₅ O ₁₂ + 5Cl ₂ = 5CrO ₂ Cl ₂ + O ₂	+ 2.522	+ 2.225	+ 1.844	+ 1.478	+ 1.126	+ 0.954	+ 0.785	+ 0.454
MoO ₃	MoO ₃ + 0.5Cl ₂ = MoOCl + O ₂	+ 6.115	+ 5.882	+ 5.576	+ 5.274	+ 4.977	+ 4.829	+ 4.683	+ 4.392
	MoO ₃ + Cl ₂ = MoOCl ₂ + O ₂	+ 2.058	+ 2.036	+ 2.004	+ 1.971	+ 1.939	+ 1.922	+ 1.906	+ 1.874
	MoO ₃ + 1.5Cl ₂ = MoOCl ₃ + O ₂	+ 1.415	+ 1.446	+ 1.484	+ 1.520	+ 1.518	+ 1.514	+ 1.509	+ 1.497
	MoO ₃ + 2Cl ₂ = MoOCl ₄ + O ₂	+ 1.244	+ 1.329	+ 1.398	+ 1.457	+ 1.508	+ 1.532	+ 1.555	+ 1.597
	MoO ₃ + 0.5Cl ₂ = MoO ₂ Cl + 0.5O ₂	+ 3.058	+ 2.886	+ 2.660	+ 2.438	+ 2.219	+ 2.111	+ 2.004	+ 1.791
	MoO ₃ + Cl ₂ = MoO ₂ Cl ₂ + 0.5O ₂	+ 0.393	+ 0.439	+ 0.489	+ 0.505	+ 0.515	+ 0.519	+ 0.521	+ 0.524
Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ + 2Cl ₂ = 2NbOCl ₂ + 1.5O ₂	+ 3.613	+ 3.635	+ 3.659	+ 3.677	+ 3.691	+ 3.696	+ 3.701	+ 3.709
	Nb ₂ O ₅ + 3Cl ₂ = 2NbOCl ₃ + 1.5O ₂	+ 1.945	+ 2.076	+ 2.241	+ 2.396	+ 2.544	Temperature range exceeded		
	Nb ₂ O ₅ + Cl ₂ = 2NbO ₂ Cl + 0.5O ₂	- 0.437	- 0.382	- 0.315	- 0.255	- 0.199	- 0.173	- 0.148	- 0.100
Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ + 1.5Cl ₂ = 3FeOCl + 0.5O ₂	- 0.632	- 0.537	- 0.416	- 0.296	- 0.177	- 0.116	- 0.056	+ 0.683
Ti ₄ O ₇	Ti ₄ O ₇ + 2Cl ₂ = 4TiOCl + 1.5O ₂	+ 3.550	+ 3.581	+ 3.616	+ 3.646	+ 3.671	+ 3.683	+ 3.694	+ 3.714
	Ti ₄ O ₇ + 4Cl ₂ = 4TiOCl ₂ + 1.5O ₂	+ 10.730	+ 10.356	+ 9.864	+ 9.381	+ 8.907	+ 8.673	+ 8.441	+ 7.982

Table 8: Metal-OXIDES: Comparison of reactions' 'Free-Energy changes':

Sl. No:	Reactions	$\Delta G \times 10^5$ (Joules)							
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
Formation of Metal-Chlorides:									
NiO	$\text{NiO} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{NiCl} + 0.5\text{O}_2$	+ 3.508	+ 3.359	+ 3.165	+ 2.974	+ 2.787	+ 2.693	+ 2.601	+ 2.416
	$\text{NiO} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2 + 0.5\text{O}_2$	- 0.471	- 0.426	- 0.367	- 0.308	- 0.2495	- 0.221	- 0.192	- 0.135
	$\text{NiO} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{NiCl}_3 + 0.5\text{O}_2$	+ 0.985	+ 0.933	+ 0.865	+ 0.801	+ 0.741	+ 0.711	+ 0.681	+ 0.623
	$2\text{NiO} + 2\text{Cl}_2 = \text{Ni}_2\text{Cl}_4 + \text{O}_2$	+ 1.069	+ 0.983	+ 0.872	+ 0.768	+ 0.669	+ 0.6199	+ 0.572	+ 0.477
Cr ₅ O ₁₂	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 2.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl} + 6\text{O}_2$	+ 32.542	+ 31.327	+ 29.729	+ 28.155	+ 26.605	+ 25.837	+ 25.075	+ 23.564
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_2 + 6\text{O}_2$	+ 8.787	+ 8.517	+ 8.154	+ 7.789	+ 7.424	+ 7.240	+ 7.057	+ 6.688
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 7.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_3 + 6\text{O}_2$	+ 1.607	+ 1.725	+ 1.878	+ 2.028	+ 2.175	+ 2.247	+ 2.318	+ 2.459
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 10\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_4 + 6\text{O}_2$	+ 6.168	+ 5.804	+ 5.329	+ 4.865	+ 4.414	+ 4.192	+ 3.973	+ 3.544
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 12.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_5 + 6\text{O}_2$	+ 7.005	+ 6.938	+ 6.850	+ 6.765	+ 6.683	+ 6.644	+ 6.606	+ 6.533
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 15\text{Cl}_2 = 5\text{CrCl}_6 + 6\text{O}_2$	+ 14.210	+ 14.493	+ 14.864	+ 15.233	+ 15.603	+ 15.789	+ 15.975	+ 16.349
MoO ₃	$\text{MoO}_3 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl} + 1.5\text{O}_2$	+ 10.522	+ 10.240	+ 9.869	+ 9.502	+ 9.139	+ 8.959	+ 8.781	+ 8.426
	$\text{MoO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{MoCl}_2 + 1.5\text{O}_2$	+ 4.242	+ 4.165	+ 4.062	+ 3.9599	+ 3.858	+ 3.808	+ 3.757	+ 3.657
	$\text{MoO}_3 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_3 + 1.5\text{O}_2$	+ 3.046	+ 3.005	+ 2.947	+ 2.888	+ 2.827	+ 2.797	+ 2.765	+ 2.702
	$\text{MoO}_3 + 2\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_4 + 1.5\text{O}_2$	+ 2.653	+ 2.645	+ 2.627	+ 2.604	+ 2.553	+ 2.523	+ 2.492	+ 2.429
	$\text{MoO}_3 + 2.5\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_5 + 1.5\text{O}_2$	+ 2.4399	+ 2.503	+ 2.576	+ 2.602	+ 2.6197	+ 2.627	+ 2.632	+ 2.640
	$\text{MoO}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_6 + 1.5\text{O}_2$	+ 2.764	+ 2.898	+ 3.066	+ 3.222	+ 3.366	+ 3.434	+ 3.499	+ 3.624
Nb ₂ O ₅	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_2 + 2.5\text{O}_2$	+ 10.365	+ 10.241	+ 10.073	+ 9.903	+ 9.732	+ 9.646	+ 9.560	+ 9.387
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_3 + 2.5\text{O}_2$	+ 7.361	+ 7.358	+ 7.349	+ 7.337	+ 7.321	+ 7.312	+ 7.302	T. R. E.
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_4 + 2.5\text{O}_2$	+ 5.547	+ 5.655	+ 5.789	+ 5.914	+ 6.034	+ 6.092	Temp' range exceeded	
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_5 + 2.5\text{O}_2$	+ 3.975	+ 4.204	+ 4.496	+ 4.634	+ 4.736	+ 4.779	+ 4.819	T. R. E.
Fe ₃ O ₄	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1.5\text{Cl}_2 = 3\text{FeCl} + 2\text{O}_2$	+ 14.909	+ 14.394	+ 13.715	+ 13.048	+ 12.393	+ 12.071	+ 11.752	+ 11.125
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2 = 3\text{FeCl}_2 + 2\text{O}_2$	+ 1.119	+ 1.153	+ 1.193	+ 1.230	+ 1.268	+ 1.287	+ 1.308	+ 1.354
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4.5\text{Cl}_2 = 3\text{FeCl}_3 + 2\text{O}_2$	+ 0.2097	+ 0.426	+ 0.704	+ 0.971	+ 1.034	+ 1.054	+ 1.073	+ 1.105
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2 = 1.5\text{Fe}_2\text{Cl}_4 + 2\text{O}_2$	+ 3.687	+ 3.497	+ 3.248	+ 3.008	+ 2.777	+ 2.667	+ 2.559	+ 2.352

	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4.5\text{Cl}_2 = 1.5\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{O}_2$	+ 1.207	+ 1.167	+ 1.115	+ 1.067	+ 1.027	+ 1.009	+ 0.995	+ 0.973
Ti_4O_7	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 2\text{Cl}_2 = 4\text{TiCl} + 3.5\text{O}_2$	+ 36.905	+ 36.111	+ 35.064	+ 34.032	+ 33.013	+ 32.509	+ 32.007	+ 31.013
	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 4\text{Cl}_2 = 4\text{TiCl}_2 + 3.5\text{O}_2$	+ 13.516	+ 13.531	+ 13.545	+ 13.558	+ 13.568	+ 13.573	+ 13.577	+ 13.585
	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 6\text{Cl}_2 = 4\text{TiCl}_3 + 3.5\text{O}_2$	+ 6.022	+ 6.211	+ 6.450	+ 6.681	+ 6.906	+ 7.017	+ 7.127	+ 7.344
	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 8\text{Cl}_2 = 4\text{TiCl}_4 + 3.5\text{O}_2$	+ 2.778	+ 2.960	+ 3.161	+ 3.325	+ 3.464	+ 3.525	+ 3.582	+ 3.682
	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 6\text{Cl}_2 = 2\text{Ti}_2\text{Cl}_6 + 3.5\text{O}_2$	+ 8.648	+ 8.538	+ 8.390	+ 8.243	+ 8.099	+ 8.028	+ 7.959	+ 7.822
Formation of Metal-Oxychlorides:									
NiO	No Ni-oxychloride is listed in 'Thermocalc'.								
Cr_5O_{12}	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 2.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrOCl} + 3.5\text{O}_2$	+ 20.786	+ 19.841	+ 18.605	+ 17.394	+ 16.204	+ 15.616	+ 15.033	+ 13.879
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 5\text{Cl}_2 = 5\text{CrOCl}_2 + 3.5\text{O}_2$	+ 9.753	+ 9.050	+ 8.130	+ 7.229	+ 6.344	+ 5.908	+ 5.476	+ 4.622
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 7.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrOCl}_3 + 3.5\text{O}_2$	+ 4.529	+ 4.159	+ 3.679	+ 3.211	+ 2.756	+ 2.532	+ 2.312	+ 1.879
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 10\text{Cl}_2 = 5\text{CrOCl}_4 + 3.5\text{O}_2$	+ 6.927	+ 6.912	+ 6.896	+ 6.886	+ 6.883	+ 6.884	+ 6.887	+ 6.897
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 2.5\text{Cl}_2 = 5\text{CrO}_2\text{Cl} + \text{O}_2$	+ 9.899	+ 9.255	+ 8.415	+ 7.595	+ 6.793	+ 6.398	+ 6.007	+ 5.235
	$\text{Cr}_5\text{O}_{12} + 5\text{Cl}_2 = 5\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	+ 2.522	+ 2.225	+ 1.844	+ 1.478	+ 1.126	+ 0.954	+ 0.785	+ 0.454
MoO_3	$\text{MoO}_3 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoOCl} + \text{O}_2$	+ 6.115	+ 5.882	+ 5.576	+ 5.274	+ 4.977	+ 4.829	+ 4.683	+ 4.392
	$\text{MoO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_2 + \text{O}_2$	+ 2.058	+ 2.036	+ 2.004	+ 1.971	+ 1.939	+ 1.922	+ 1.906	+ 1.874
	$\text{MoO}_3 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_3 + \text{O}_2$	+ 1.415	+ 1.446	+ 1.484	+ 1.520	+ 1.518	+ 1.514	+ 1.509	+ 1.497
	$\text{MoO}_3 + 2\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_4 + \text{O}_2$	+ 1.244	+ 1.329	+ 1.398	+ 1.457	+ 1.508	+ 1.532	+ 1.555	+ 1.597
	$\text{MoO}_3 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoO}_2\text{Cl} + 0.5\text{O}_2$	+ 3.058	+ 2.886	+ 2.660	+ 2.438	+ 2.219	+ 2.111	+ 2.004	+ 1.791
	$\text{MoO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 0.5\text{O}_2$	+ 0.393	+ 0.439	+ 0.489	+ 0.505	+ 0.515	+ 0.519	+ 0.521	+ 0.524
Nb_2O_5	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{Cl}_2 = 2\text{NbOCl}_2 + 1.5\text{O}_2$	+ 3.613	+ 3.635	+ 3.659	+ 3.677	+ 3.691	+ 3.696	+ 3.701	+ 3.709
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{NbOCl}_3 + 1.5\text{O}_2$	+ 1.945	+ 2.076	+ 2.241	+ 2.396	+ 2.544	Temperature range exceeded		
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2 = 2\text{NbO}_2\text{Cl} + 0.5\text{O}_2$	- 0.437	- 0.382	- 0.315	- 0.255	- 0.199	- 0.173	- 0.148	- 0.100
Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1.5\text{Cl}_2 = 3\text{FeOCl} + 0.5\text{O}_2$	- 0.632	- 0.537	- 0.416	- 0.296	- 0.177	- 0.116	- 0.056	+ 0.683
Ti_4O_7	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 2\text{Cl}_2 = 4\text{TiOCl} + 1.5\text{O}_2$	+ 3.550	+ 3.581	+ 3.616	+ 3.646	+ 3.671	+ 3.683	+ 3.694	+ 3.714
	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + 4\text{Cl}_2 = 4\text{TiOCl}_2 + 1.5\text{O}_2$	+ 10.730	+ 10.356	+ 9.864	+ 9.381	+ 8.907	+ 8.673	+ 8.441	+ 7.982

Table 8: METALS: Comparison of reactions' 'Free-Energy changes':

Sl. No:	Reactions	$\Delta G \times 10^5$ (Joules)							
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
Formation of Metal-Chlorides:									
Ni	Ni + 0.5Cl ₂ = NiCl	+ 1.392	+ 1.314	+ 1.211	+ 1.109	+ 1.009	+ 0.959	+ 0.909	+ 0.811
	Ni + Cl ₂ = NiCl ₂	- 2.586	- 2.472	- 2.321	- 2.174	- 2.027	- 1.955	- 1.883	- 1.739
	Ni + 1.5Cl ₂ = NiCl ₃	- 1.131	- 1.113	- 1.089	- 1.064	- 1.037	- 1.024	- 1.009	- 0.982
	2Ni + 2Cl ₂ = Ni ₂ Cl ₄	- 3.163	- 3.109	- 3.036	- 2.962	- 2.887	- 2.849	- 2.810	- 2.733
Cr	Cr + 0.5Cl ₂ = CrCl	+ 1.188	+ 1.097	+ 0.976	+ 0.856	+ 0.738	+ 0.679	+ 0.621	+ 0.505
	Cr + Cl ₂ = CrCl ₂	- 3.562	- 3.465	- 3.339	- 3.217	- 3.098	- 3.040	- 2.983	- 2.869
	Cr + 1.5Cl ₂ = CrCl ₃	- 4.998	- 4.824	- 4.595	- 4.369	- 4.148	- 4.039	- 3.931	- 3.715
	Cr + 2Cl ₂ = CrCl ₄	- 4.086	- 4.008	- 3.904	- 3.802	- 3.700	- 3.650	- 3.599	- 3.499
	Cr + 2.5Cl ₂ = CrCl ₅	- 3.919	- 3.781	- 3.600	- 3.422	- 3.47	- 3.159	- 3.073	- 2.901
	Cr + 3Cl ₂ = CrCl ₆	- 2.478	- 2.270	- 1.997	- 1.728	- 1.463	- 1.331	- 1.199	- 0.938
Mo	Mo + 0.5Cl ₂ = MoCl	+ 3.847	+ 3.758	+ 3.642	+ 3.527	+ 3.413	+ 3.357	+ 3.301	+ 3.189
	Mo + Cl ₂ = MoCl ₂	- 2.433	- 2.317	- 2.164	- 2.015	- 1.868	- 1.795	- 1.723	- 1.579
	Mo + 1.5Cl ₂ = MoCl ₃	- 3.629	- 3.477	- 3.279	- 3.087	- 2.898	- 2.806	- 2.714	- 2.535
	Mo + 2Cl ₂ = MoCl ₄	- 4.022	- 3.837	- 3.599	- 3.371	- 3.173	- 3.080	- 2.988	- 2.808
	Mo + 2.5Cl ₂ = MoCl ₅	- 4.235	- 3.978	- 3.651	- 3.373	- 3.106	- 2.976	- 2.848	- 2.596
	Mo + 3Cl ₂ = MoCl ₆	- 3.910	- 3.583	- 3.160	- 2.753	- 2.359	- 2.168	- 1.980	- 1.163
Nb	Nb + Cl ₂ = NbCl ₂	- 3.647	- 3.542	- 3.404	- 3.270	- 3.139	- 3.075	- 3.011	- 2.885
	Nb + 1.5Cl ₂ = NbCl ₃	- 5.149	- 4.983	- 4.766	- 4.553	- 4.345	- 4.242	- 4.139	T. R. E.
	Nb + 2Cl ₂ = NbCl ₄	- 6.056	- 5.835	- 5.546	- 5.265	- 4.988	- 4.852	Temp' range exceeded	
	Nb + 2.5Cl ₂ = NbCl ₅	- 6.842	- 6.560	- 6.193	- 5.905	- 5.637	- 5.508	- 5.381	T. R. E.
Fe	Fe + 0.5Cl ₂ = FeCl	+ 1.578	+ 1.493	+ 1.379	+ 1.267	+ 1.156	+ 1.101	+ 1.047	+ 0.939
	Fe + Cl ₂ = FeCl ₂	- 3.018	- 2.921	- 2.795	- 2.672	- 2.552	- 2.493	- 2.435	- 2.318
	Fe + 1.5Cl ₂ = FeCl ₃	- 3.322	- 3.163	- 2.958	- 2.759	- 2.630	- 2.571	- 2.513	- 2.401
	2Fe + 2Cl ₂ = Fe ₂ Cl ₄	- 4.325	- 4.279	- 4.219	- 4.159	- 4.098	- 4.067	- 4.036	- 3.970

	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$	- 5.978	- 5.833	- 5.642	- 5.453	- 5.266	- 5.172	- 5.078	- 4.889
Ti	$\text{Ti} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{TiCl}$	+ 1.194	+ 1.115	+ 1.012	+ 0.911	+ 0.812	+ 0.763	+ 0.714	+ 0.618
	$\text{Ti} + \text{Cl}_2 = \text{TiCl}_2$	- 4.654	- 4.530	- 4.367	- 4.207	- 4.049	- 3.971	- 3.894	- 3.739
	$\text{Ti} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_3$	- 6.527	- 6.3598	- 6.141	- 5.926	- 5.715	- 5.610	- 5.506	- 5.2997
	$\text{Ti} + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4$	- 7.338	- 7.172	- 6.963	- 6.765	- 6.575	- 6.483	- 6.392	- 6.215
	$2\text{Ti} + 3\text{Cl}_2 = \text{Ti}_2\text{Cl}_6$	- 11.741	- 11.556	- 11.312	- 11.072	- 10.833	- 10.715	- 10.596	- 10.361
Formation of Metal-Oxychlorides:									
Ni	No Ni-oxychloride is listed in 'Thermocalc'.								
Cr	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{CrOCl}$	- 1.163	- 1.200	- 1.249	- 1.296	- 1.342	- 1.365	- 1.387	- 1.432
	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CrOCl}_2$	- 3.369	- 3.359	- 3.344	- 3.329	- 3.314	- 3.307	- 3.299	- 3.283
	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{CrOCl}_3$	- 4.414	- 4.337	- 4.234	- 4.133	- 4.032	- 3.982	- 3.932	- 3.832
	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{CrOCl}_4$	- 3.934	- 3.786	- 3.591	- 3.398	- 3.207	- 3.111	- 3.017	- 2.828
	$\text{Cr} + \text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{CrO}_2\text{Cl}$	- 3.340	- 3.318	- 3.287	- 3.256	- 3.225	- 3.209	- 3.193	- 3.161
	$\text{Cr} + \text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CrO}_2\text{Cl}_2$	- 4.816	- 4.724	- 4.601	- 4.479	- 4.358	- 4.297	- 4.237	- 4.117
Mo	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}$	- 0.559	- 0.599	- 0.651	- 0.701	- 0.749	- 0.773	- 0.797	- 0.844
	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_2$	- 4.617	- 4.446	- 4.223	- 4.003	- 3.787	- 3.680	- 3.574	- 3.363
	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_3$	- 5.259	- 5.035	- 4.742	- 4.455	- 4.208	- 4.088	- 3.971	- 3.739
	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_4$	- 5.431	- 5.153	- 4.828	- 4.518	- 4.218	- 4.070	- 3.925	- 3.639
	$\text{Mo} + \text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoO}_2\text{Cl}$	- 3.617	- 3.596	- 3.566	- 3.536	- 3.506	- 3.491	- 3.476	- 3.446
	$\text{Mo} + \text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{MoO}_2\text{Cl}_2$	- 6.282	- 6.043	- 5.738	- 5.469	- 5.211	- 5.084	- 4.958	- 4.712
Nb	$\text{Nb} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{NbOCl}_2$	- 7.023	- 6.844	- 6.611	- 6.383	- 6.159	- 6.049	- 5.940	- 5.724
	$\text{Nb} + 0.5\text{O}_2 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{NbOCl}_3$	- 7.857	- 7.624	- 7.320	- 7.024	- 6.733	Temperature range exceeded		
	$\text{Nb} + \text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{NbO}_2\text{Cl}$	- 9.048	- 8.853	- 8.598	- 8.349	- 8.105	- 7.984	- 7.865	- 7.628
Fe	$\text{Fe} + 0.5\text{Cl}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{FeOCl}$	- 3.602	- 3.485	- 3.331	- 3.181	- 3.034	- 2.961	- 2.889	- 2.746
Ti	$\text{Ti} + 0.5\text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{TiOCl}$	- 7.145	- 7.017	- 6.849	- 6.685	- 6.524	- 6.444	- 6.364	- 6.207
	$\text{Ti} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{TiOCl}_2$	- 5.350	- 5.323	- 5.288	- 5.251	- 5.215	- 5.196	- 5.178	- 5.140

Table 9: METALS: Comparison of reactions' 'Free-Energy changes':

Sl. No:	Reactions	$\Delta G \times 10^5$ (Joules)							
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
Formation of Metal-Chlorides:									
Ni	Ni + 0.5Cl ₂ = NiCl	+ 1.392	+ 1.314	+ 1.211	+ 1.109	+ 1.009	+ 0.959	+ 0.909	+ 0.811
	Ni + Cl ₂ = NiCl ₂	- 2.586	- 2.472	- 2.321	- 2.174	- 2.027	- 1.955	- 1.883	- 1.739
	Ni + 1.5Cl ₂ = NiCl ₃	- 1.131	- 1.113	- 1.089	- 1.064	- 1.037	- 1.024	- 1.009	- 0.982
	2Ni + 2Cl ₂ = Ni ₂ Cl ₄	- 3.163	- 3.109	- 3.036	- 2.962	- 2.887	- 2.849	- 2.810	- 2.733
Cr	Cr + 0.5Cl ₂ = CrCl	+ 1.188	+ 1.097	+ 0.976	+ 0.856	+ 0.738	+ 0.679	+ 0.621	+ 0.505
	Cr + Cl ₂ = CrCl ₂	- 3.562	- 3.465	- 3.339	- 3.217	- 3.098	- 3.040	- 2.983	- 2.869
	Cr + 1.5Cl ₂ = CrCl ₃	- 4.998	- 4.824	- 4.595	- 4.369	- 4.148	- 4.039	- 3.931	- 3.715
	Cr + 2Cl ₂ = CrCl ₄	- 4.086	- 4.008	- 3.904	- 3.802	- 3.700	- 3.650	- 3.599	- 3.499
	Cr + 2.5Cl ₂ = CrCl ₅	- 3.919	- 3.781	- 3.600	- 3.422	- 3.47	- 3.159	- 3.073	- 2.901
	Cr + 3Cl ₂ = CrCl ₆	- 2.478	- 2.270	- 1.997	- 1.728	- 1.463	- 1.331	- 1.199	- 0.938
Mo	Mo + 0.5Cl ₂ = MoCl	+ 3.847	+ 3.758	+ 3.642	+ 3.527	+ 3.413	+ 3.357	+ 3.301	+ 3.189
	Mo + Cl ₂ = MoCl ₂	- 2.433	- 2.317	- 2.164	- 2.015	- 1.868	- 1.795	- 1.723	- 1.579
	Mo + 1.5Cl ₂ = MoCl ₃	- 3.629	- 3.477	- 3.279	- 3.087	- 2.898	- 2.806	- 2.714	- 2.535
	Mo + 2Cl ₂ = MoCl ₄	- 4.022	- 3.837	- 3.599	- 3.371	- 3.173	- 3.080	- 2.988	- 2.808
	Mo + 2.5Cl ₂ = MoCl ₅	- 4.235	- 3.978	- 3.651	- 3.373	- 3.106	- 2.976	- 2.848	- 2.596
	Mo + 3Cl ₂ = MoCl ₆	- 3.910	- 3.583	- 3.160	- 2.753	- 2.359	- 2.168	- 1.980	- 1.163
Nb	Nb + Cl ₂ = NbCl ₂	- 3.647	- 3.542	- 3.404	- 3.270	- 3.139	- 3.075	- 3.011	- 2.885
	Nb + 1.5Cl ₂ = NbCl ₃	- 5.149	- 4.983	- 4.766	- 4.553	- 4.345	- 4.242	- 4.139	T. R. E.
	Nb + 2Cl ₂ = NbCl ₄	- 6.056	- 5.835	- 5.546	- 5.265	- 4.988	- 4.852	Temp' range exceeded	
	Nb + 2.5Cl ₂ = NbCl ₅	- 6.842	- 6.560	- 6.193	- 5.905	- 5.637	- 5.508	- 5.381	T. R. E.
Fe	Fe + 0.5Cl ₂ = FeCl	+ 1.578	+ 1.493	+ 1.379	+ 1.267	+ 1.156	+ 1.101	+ 1.047	+ 0.939
	Fe + Cl ₂ = FeCl ₂	- 3.018	- 2.921	- 2.795	- 2.672	- 2.552	- 2.493	- 2.435	- 2.318
	Fe + 1.5Cl ₂ = FeCl ₃	- 3.322	- 3.163	- 2.958	- 2.759	- 2.630	- 2.571	- 2.513	- 2.401
	2Fe + 2Cl ₂ = Fe ₂ Cl ₄	- 4.325	- 4.279	- 4.219	- 4.159	- 4.098	- 4.067	- 4.036	- 3.970

	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$	- 5.978	- 5.833	- 5.642	- 5.453	- 5.266	- 5.172	- 5.078	- 4.889
Ti	$\text{Ti} + 0.5\text{Cl}_2 = \text{TiCl}$	+ 1.194	+ 1.115	+ 1.012	+ 0.911	+ 0.812	+ 0.763	+ 0.714	+ 0.618
	$\text{Ti} + \text{Cl}_2 = \text{TiCl}_2$	- 4.654	- 4.530	- 4.367	- 4.207	- 4.049	- 3.971	- 3.894	- 3.739
	$\text{Ti} + 1.5\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_3$	- 6.527	- 6.3598	- 6.141	- 5.926	- 5.715	- 5.610	- 5.506	- 5.2997
	$\text{Ti} + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4$	- 7.338	- 7.172	- 6.963	- 6.765	- 6.575	- 6.483	- 6.392	- 6.215
	$2\text{Ti} + 3\text{Cl}_2 = \text{Ti}_2\text{Cl}_6$	- 11.741	- 11.556	- 11.312	- 11.072	- 10.833	- 10.715	- 10.596	- 10.361
Formation of Metal-Oxychlorides:									
Ni	No Ni-oxychloride is listed in 'Thermocalc'.								
Cr	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{CrOCl}$	- 1.163	- 1.200	- 1.249	- 1.296	- 1.342	- 1.365	- 1.387	- 1.432
	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CrOCl}_2$	- 3.369	- 3.359	- 3.344	- 3.329	- 3.314	- 3.307	- 3.299	- 3.283
	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{CrOCl}_3$	- 4.414	- 4.337	- 4.234	- 4.133	- 4.032	- 3.982	- 3.932	- 3.832
	$\text{Cr} + 0.5\text{O}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{CrOCl}_4$	- 3.934	- 3.786	- 3.591	- 3.398	- 3.207	- 3.111	- 3.017	- 2.828
	$\text{Cr} + \text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{CrO}_2\text{Cl}$	- 3.340	- 3.318	- 3.287	- 3.256	- 3.225	- 3.209	- 3.193	- 3.161
	$\text{Cr} + \text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CrO}_2\text{Cl}_2$	- 4.816	- 4.724	- 4.601	- 4.479	- 4.358	- 4.297	- 4.237	- 4.117
Mo	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}$	- 0.559	- 0.599	- 0.651	- 0.701	- 0.749	- 0.773	- 0.797	- 0.844
	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_2$	- 4.617	- 4.446	- 4.223	- 4.003	- 3.787	- 3.680	- 3.574	- 3.363
	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_3$	- 5.259	- 5.035	- 4.742	- 4.455	- 4.208	- 4.088	- 3.971	- 3.739
	$\text{Mo} + 0.5\text{O}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{MoOCl}_4$	- 5.431	- 5.153	- 4.828	- 4.518	- 4.218	- 4.070	- 3.925	- 3.639
	$\text{Mo} + \text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{MoO}_2\text{Cl}$	- 3.617	- 3.596	- 3.566	- 3.536	- 3.506	- 3.491	- 3.476	- 3.446
	$\text{Mo} + \text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{MoO}_2\text{Cl}_2$	- 6.282	- 6.043	- 5.738	- 5.469	- 5.211	- 5.084	- 4.958	- 4.712
Nb	$\text{Nb} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{NbOCl}_2$	- 7.023	- 6.844	- 6.611	- 6.383	- 6.159	- 6.049	- 5.940	- 5.724
	$\text{Nb} + 0.5\text{O}_2 + 1.5\text{Cl}_2 = \text{NbOCl}_3$	- 7.857	- 7.624	- 7.320	- 7.024	- 6.733	Temperature range exceeded		
	$\text{Nb} + \text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{NbO}_2\text{Cl}$	- 9.048	- 8.853	- 8.598	- 8.349	- 8.105	- 7.984	- 7.865	- 7.628
Fe	$\text{Fe} + 0.5\text{Cl}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{FeOCl}$	- 3.602	- 3.485	- 3.331	- 3.181	- 3.034	- 2.961	- 2.889	- 2.746
Ti	$\text{Ti} + 0.5\text{O}_2 + 0.5\text{Cl}_2 = \text{TiOCl}$	- 7.145	- 7.017	- 6.849	- 6.685	- 6.524	- 6.444	- 6.364	- 6.207
	$\text{Ti} + 0.5\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{TiOCl}_2$	- 5.350	- 5.323	- 5.288	- 5.251	- 5.215	- 5.196	- 5.178	- 5.140